

Szén-monoxid-tűrő katalizátorok tüzelőanyag-elemekhez

PhD értekezés

Vass Ádám

Témavezető: Dr. Tompos András



Szegedi Tudományegyetem

Természettudományi és Informatikai Kar

Környezettudományi Doktori Iskola



Magyar Tudományos Akadémia

Természettudományi Kutatóközpont

Anyag- és Környezetkémiai Intézet

Megújuló Energia Kutatócsoport

2019.

Tartalom

Rövidítések jegyzéke	3
1. Bevezetés	5
2. Irodalmi összefoglaló	7
2.1. Tüzelőanyag-elemek	7
2.1.1. Polimer elektrolit membrános tüzelőanyag-elemek	10
2.2. A szén-monoxid-tűrő képesség jelentősége tüzelőanyag-elemek esetén	12
2.3. Szén-monoxid-tűrő katalizátorok	14
2.3.1. Kétfémes katalizátorok, ötvözetek	14
2.3.2. Oxid hordozók	15
2.3.3. Molibdén-oxidok, mint katalizátor komponensek	16
2.3.4. Oxofil fémmel módosított elektrokatalizátorok stabilitása	17
2.3.5. A Pt-Mo elektrokatalizátorok modellszintű vizsgálata: In situ elektrokémiai mérések	18
3. Célkitűzések	20
4. Kísérleti rész	21
4.1. Felhasznált anyagok	21
4.2. Katalizátorok előállítása	23
4.2.1. A $\text{Ti}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_2\text{-C}$ anyagok (katalizátor hordozó) előállítása	23
4.2.1.1. A szobahőmérsékletű szintézis	23
4.2.1.2. A magas hőmérsékletű hőkezelés	25
4.2.2. Platina felvitel	26
4.3. Katalizátorok jellemzése	27
4.3.1. Fizikai jellemzés	27
4.3.1.1. Hőmérséklet programozott redukció	27
4.3.1.2. Röntgen fotoelektron spektroszkópia	27
4.3.1.3. Röntgen por-diffrakció	28
4.3.1.4. Transzmissziós elektronmikroszkópia	28
4.3.1.5. Energia-diszperzív röntgenspektroszkópia	29
4.3.2. Elektrokémiai vizsgálatok	29
4.3.3. Tüzelőanyag-elem vizsgálatok	34
5. Eredmények és értékelésük	36
5.1. A kompozit hordozós katalizátorok fizikai jellemzése	36
5.1.1. A hőkezelés optimális körülményeinek meghatározása	36
5.1.1.1. Hőmérséklet programozott redukció	36

5.1.1.2. Röntgen fotoelektron spektroszkópia.....	37
5.1.2. A kompozit anyagok szerkezetének röntgen-diffrakciós vizsgálata	39
5.1.3. A kompozit hordozós platina katalizátorok vizsgálata.....	43
5.1.3.1. Transzmissziós elektronmikroszkópia	43
5.1.3.2. Energiadiszperzív röntgen spektroszkópiás elemzés	47
5.1.3.3. A különböző molibdén tartalmú hordozóval készült platina katalizátorok XPS vizsgálatai.....	48
5. 2. Elektrokémiai vizsgálatok.....	51
5.2.1. A kompozit hordozós platina katalizátorok szén-monoxid-tűrő viselkedése.....	51
5.2.2. Tüzelőanyag-elem vizsgálat.....	54
5.2.3. A molibdén mennyiségének és a beépülés mértékének a hatása.....	56
5.2.4. A szén-monoxid toleráns katalizátorok stabilitása.....	62
5.2.4.1. Stabilitási vizsgálat.....	62
5.2.4.2. Ar-öblítéses CO _{ads} -stripping voltammetriás mérések a stabilitási vizsgálat előtt és után	64
5.2.4.3. H ₂ -öblítéses CO _{ads} -stripping voltammetriás mérés az 500 ciklusos stabilitási vizsgálat előtt és után	66
5.2.4.4. Transzmissziós elektronmikroszkópiás vizsgálatok.....	67
5.2.4.5. Röntgen fotoelektron spektroszkópiás vizsgálatok	69
5.2.3. A szén-monoxid oxidációs „előcsúcs” és a molibdén oxidációs csúcs.....	74
5.2.3.1. Módosított Ar-öblítéses CO _{ads} -stripping voltammetriás mérések	75
5.2.3.2. A hordozó redukciójának röntgen fotoelektron spektroszkópiás vizsgálata	83
5.2.3.3. H ₂ -öblítéses CO _{ads} -stripping voltammetriás méréssel egybekötött forgó korong elektródos hidrogén oxidációs mérés stabilitási vizsgálat előtt és után	85
5.2.4. Molibdénnel módosított platinafelületek vizsgálata a szén-monoxid-tűrő elektrokatalizátorok modellezése céljából	89
5.2.4.1. A molibdénnel módosított Pt felületek előállítása	90
5.2.4.2. A leválasztott molibdén stabilitásának vizsgálata.....	94
5.2.4.3. A Mo-Pt/Pt elektród viselkedése CO jelenlétében	96
5.2.4.4. Mo-Pt felületek fotoelektron spektroszkópiai analízise	99
6. Összefoglaló.....	102
7. Summary	104
Köszönetnyilvánítás	106
Irodalomjegyzék.....	107

Rövidítések jegyzéke

A	Anatáz
a.r.	(Analytical Reagent) Analitikai reagens - Tisztasági fokozat
AFC	(Alkaline Fuel Cell) Lúgos tüzelőanyag-elem
ATR	(Advanced Thermal Recycling) Hulladék termikus hasznosítása, hidrogén előállítási mód
CCM	(Catalyst Coated Membrane) Membránra felvitt katalizátor réteg
CHP	(Combined Heat and Power) Kapcsolt hő és villamosenergia termelés
CV	Ciklikus voltammetria
CCS	(Carbon Capture and Storage) CO ₂ megkötési és tárolási módszer
DMFC	(Direct Methanol Fuel Cell) Direkt metanolos tüzelőanyag-elem
ECSA	(Electrochemical Surface Area) Elektrokémiaailag aktív felület
ECSA_{CO}	(Electrochemical Surface Area) Az előzetesen adszorbeált CO oxidációjához szükséges töltés mennyiségéből számított elektrokémiaailag aktív felület
ECSA_{H₂}	(Electrochemical Surface Area) Az előlevált hidrogén oxidációjához szükséges töltés mennyiségéből számított elektrokémiaailag aktív felület
EDX	(Energy-dispersive X-ray Spectroscopy) Energia-diszperzív röntgen spektroszkópia
FCEV	(Fuel Cell Electric Vehicle) Tüzelőanyag-elem meghajtású elektromos jármű
GDE	(Gas Diffusion Electrode) Gáz diffúziós elektród
HOR	Hidrogén Oxidációs Reakció
KE	Kötési energia
Kém. áll.	Kémiai állapot
Konc.	Koncentráció
MCFC	(Molten Carbonate Fuel Cell) Olvadék karbonátos tüzelőanyag-elem
MEA	(Membrane Electrode Assembly) Membrán elektród együttes
P.A.	(Analytical Purity) Analitikai tisztaság - Tisztasági fokozat
PAFC	(Phosphoric Acid Fuel Cell) Foszforsavas tüzelőanyag-elem
PEC	(Photoelectrochemical (Water Splitting)) Fotoelektrokémiai (vízbontás)
PEM	(Polymer Electrolyte Membrane) Polimer elektrolit membrán

PEMFC	(P olimer E lectrolyte M embrane F uel C ell) Polimer elektrolit membrános tüzelőanyag-elem
POx	(P artial O xidation (of natural gas)) A földgáz részleges oxidációja, hidrogén előállítási mód
Pt/Pt	Platinázott platina elektród
R	(R oughness factor) Durvasági tényező: egy elektród elektrokémiai (valódi) és geometriai felületének aránya
R	R util
RHE	(R eversible H ydrogen E lectrode) Reverzibilis hidrogénelektrod
SOFC	(S olid O xide F uel C ell) Szilárd-oxidos tüzelőanyag-elem
STCH	(S olar T hermochemical H ydrogen P roduction) Napenergián alapuló termokémiai hidrogén előállítás
TEM	(T ransmission E lectron M icroscopy) Transzmissziós elektronmikroszkópia
TPR	(T emperature P rogrammed R eduction) Hőmérséklet programozott redukció
XPS	(X -ray P hotoelectron S pectroscopy) Röntgen fotoelektron spektroszkópia
XRD	(X -ray D iffraction) Röntgen diffrakció

1. Bevezetés

Napjaink egyik legnagyobb kihívása az emberiség egyre növekvő energiaigényének kielégítése a megújuló energiaforrások minél nagyobb arányban történő felhasználásával. A megújuló energiaforrások azonban térben és időben eltérő mértékben állnak rendelkezésre, emiatt szükséges a megtermelt energia tárolása további felhasználásig. A hidrogén, mint nagy energiasűrűségű, tiszta üzemanyag bármelyik megújuló energiaforrásból közvetve előállítható: az elsődleges energiaforrásokból elektromos energia nyerhető, ami a víz elektrolízisével hidrogénné alakítható. A hidrogén eltárolható, majd amikor szükséges, tüzelőanyag-elemekben nagy hatásfokkal visszaalakítható elektromos energiává.

A tüzelőanyag-elemek közül különösen nagy szerepe lehet a Polimer Elektrolit Membrános (PEM) tüzelőanyag-elemeknek, tekintve, hogy méretüknek, viszonylag alacsony működési hőmérsékletüknek és gyors indíthatóságuknak köszönhetően alkalmasak akár különböző mobil eszközök –a telefonoktól a közlekedési eszközökig–, akár az energiaszektorban kiegészítő tápegységek vagy kombinált hő- és villamos energia előállító egységek energiaellátására igen széles (W- több száz kW) teljesítménytartományban. Azonban széleskörű elterjedésükhöz jelentős előrelépést kell még tenni az egyes tüzelőanyag-elem komponensek – például az elektrokatalizátorok – anyagtudományi fejlesztése területén, amelyek jelentős hatással vannak a technológia költségére, a környezeti fenntarthatóságára és a berendezések élettartamára. Jelentős piaci szerepre akkor számíthat a technológia, ha mind árban, mind műszaki teljesítményindikátorokban felveszi a versenyt a konkurens technológiákkal.

A PEM elemek platina katalizátorral működnek, aminek ára jelentős tétel a nagy előállítási költségekben. A kereskedelmi forgalomban jelenleg kapható PEM tüzelőanyag-elemekben szénhordozós platinakatalizátort alkalmaznak. Ugyan a Pt tartalom csökkenése jelentős volt az elmúlt évtizedben, a kutatások és fejlesztések egyik iránya továbbra is a felhasznált platina mennyiségének csökkentése (akár nulláig, platina mentes elektródok kifejlesztésével). Szintén a fejlesztések középpontjában van a katalizátorok és a belőlük készült elektródok stabilitásának, élettartamának növelése. A szakirodalom szerint az elektródok stabilitását elsősorban a katalizátorhordozó stabilitásának növelésével lehet javítani. Az aktív szén kiváló vezetőképességgel

rendelkezik, de korrózióra hajlamos, különösen, ha gyors terhelés változások hatására (például egy jármű energiaforrásaként) az elektród potenciálja is ingadozik.

Ugyancsak megoldandó probléma az anód oldalon, ahol az üzemanyag oxidációja történik, a katalizátor szén-monoxid érzékenysége. Jelenleg az üzemanyagként használt hidrogén jelentős részét még a szénhidrogének reformálásából nyerik, ennek következtében az mindig tartalmaz szennyezőként szén-monoxidot is. Emiatt fontos feladat megnövelt CO-tűrő képességű anód oldali katalizátorok fejlesztése.

A fenti problémák megoldásán dolgoznak a Magyar Tudományos Akadémia Természettudományi Kutatóközpontjának Anyag- és Környezetkémiai Intézetében működő Megújuló Energia Kutatócsoport munkatársai, akikhez doktori munkám során csatlakoztam.

2. Irodalmi összefoglaló

2.1. Tüzelőanyag-elemek

A tüzelőanyag-elemek vagy más néven tüzelőanyag-cellák olyan elektrokémiai berendezések, amelyek képesek a hidrogénben tárolt kémiai energiát nagy hatásfokkal közvetlenül elektromos energiává alakítani, (szemben a hőerőművekkel, ahol jellemzően a kémiai energia \rightarrow hőenergia \rightarrow mechanikai energia \rightarrow villamos energia a sorrend, és emiatt a hatásfok kisebb) [1]. További előnyük, hogy melléktermékként mindössze víz (és a tüzelőanyagtól függően szén-dioxid), valamint hő keletkezik, ezért használatukkal a környezetre káros anyagok kibocsátása csökkenthető, kiküszöbölhető. Amennyiben a termelődő hőt szintén hasznosítják, a hatásfok tovább növelhető [2].

Működésükben hasonlítanak a galván elemekhez: két, térben elválasztott elektródból, anódból, (ahol a redukálószer, a tüzelőanyag oxidációja történik) és katódból (ahol az oxidálószer, oxigén redukciója történik), valamint az ionvezetést biztosító elektrolitból (ez lehet szilárd vagy folyadék halmazállapotú) állnak, a két elektród között egy külső áramkörön áthaladó elektronokkal (árammal) munkát végeztethetünk. Azonban a galván elemekkel ellentétben az üzemanyag és oxidálószer folyamatos betáplálása esetén folyamatos működésre képesek.

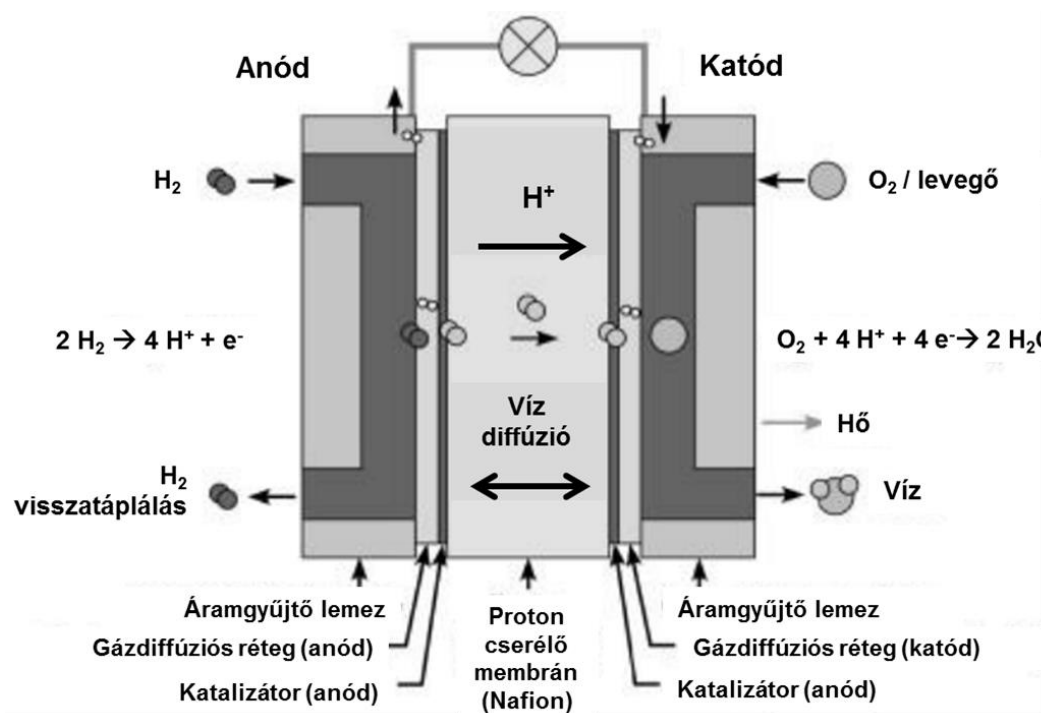
Egy elem kapocsfeszültsége körülbelül 0,6 V, de az adott alkalmazáshoz szükséges nagyobb feszültség, és kimenő teljesítményt elérése érdekében az egyes egységek sorba kapcsolhatók, belőlük kötegek (az angol nyelvű szakirodalomban stack) alkothatók, hasonlóan az akkumulátor telepekhez.

A tüzelőanyag-elemeket általában az alkalmazott elektrolit szerint osztályozzák (ez alól kivételt képez a direkt metanolos tüzelőanyag-elem (Direct Metanol Fuel Cell=DMFC), amit nem elektrolitja, hanem üzemanyaga után neveztek el). További csoportosítás történhet a működési hőmérséklet (alacsony és magas hőmérsékletű) vagy a teljesítmény alapján is. A különböző típusokat az 1. táblázat foglalja össze [2].

1. táblázat: A tüzelőanyag-elemek típusai

Elnevezés	Lúgos tüzelőanyag-elem	Polimer Elektrolit Membrános tüzelőanyag-elem	Direkt Metanolos tüzelőanyag-elem	Foszforsavas tüzelőanyag-elem	Olvadék karbonátos tüzelőanyag-elem	Szilárd-oxidos tüzelőanyag-elem
Rövidítés	AFC (Alkaline Fuel Cell)	PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)	DMFC (Direct Methanol Fuel Cell)	PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell)	MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)	SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)
Működési hőmérséklet (°C)	<100	60-120	60-120	160-220	600-800	800-1000, alacsonyabb (500-600) lehetséges
Üzemanyag	hidrogén	hidrogén	metanol	hidrogén	hidrogén, szénhidrogének	hidrogén, szénhidrogének
Anód reakció	$\text{H}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$	$\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+ + \text{e}^-$	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$	$\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2 \text{e}^-$	$\text{H}_2 + \text{O}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$
Katód reakció	$1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{OH}^-$	$1/2 \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$3/2 \text{O}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{H}_2\text{O}$	$1/2 \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$1/2 \text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$	$1/2 \text{O}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^-$
Elektrolit	vizes KOH	szulfonált polimerek	szulfonált polimerek	H_3PO_4	$\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{K}_2\text{CO}_3$	$\text{ZrO}_2\text{-YO}_2$
Töltéshordozó az elektrolitban	OH^-	H^+	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O_2^-
Teljesítmény	5-150 kW	5-250 kW	5 kW	50 kW-11 MW	100 kW-2MW	100-250 kW
Alkalmazási terület	közlekedés, űripár, hadsereg, energiatárolási rendszerek			kapcsolt hő és villamos energia előállítás decentralizált, telepített alkalmazásokban	kapcsolt hő és villamos energia előállítás decentralizált, telepített alkalmazásokban és közlekedésben (hajók, vonatok)	

Elsősorban a teljesítménytartomány határozza meg, hogy egy adott típust hol használnak. A magasabb hőmérsékleten működő nagyteljesítményű típusok (MCFC, SOFC) folyamatos üzemű, telepített alkalmazásokban, például erőművekben használatosak, ahol a hatásfokot jelentősen megnöveli, hogy az áramtermelés mellett hő is keletkezik (kapcsolt hő és áramtermelés: CHP (Combined Heat and Power)). Ezzel ellentétben a kisebb teljesítményű, alacsonyabb hőmérsékleten üzemelők esetében lehetőség van a gyakori ki- és bekapcsolásra, ami megengedi, hogy járművekbe kerüljenek beépítésre és felhasználásra. Ugyanakkor a gyors reagáló képesség elengedhetetlen bizonyos telepített alkalmazásoknál is, például a szünetmentes tápegységek esetében. Az üzemi működési körülményeit például a polimer elektrolit membrános (PEM) tüzelőanyag-elemek érik el nagyon gyorsan (akár fél perc alatt). Itt kell megjegyezni azt is, hogy telepített kapcsolt hő és villamos áram termelésre nagyságrendekkel az erőműi kapacitás alatt (mikro CHP) is használnak PEM cellákat, ahol szintén rendkívül fontos a gyakori ki- és bekapcsolást toleráló technológiai alkalmazása. A SOFC kötegek elterjedése ezen a területen ugyan növekszik, de jelentős piaci részesedésük nem valószínű. Japánban már hozzávetőleg 270000 háztartás teljes energiaellátása alapul PEMFC kötegeken.



1. ábra: A PEM tüzelőanyag-elemek működésének sematikus ábrája [3]

2.1.1. Polimer elektrolit membrános tüzelőanyag-elemek

A PEM tüzelőanyag-elemekben protoncserélő membránt használnak elektrolitként. Ez egy kvázi-szilárd elektrolit, amely egy polimer vázra épül, oldalláncai savas alapú csoportokat tartalmaznak. Az alkalmazott elektrolitnak számos követelménynek meg kell felelnie: jó protonvezetés, elektromos szigetelés, mechanikai, termikus és kémiai stabilitás. Ezen követelményeket részben kielégíti a DuPont cég Nafion® néven forgalomba hozott membránja, amely jelenleg a legelterjedtebb típus. A Nafion® szerkezeti anyagát tekintve egy szilárd polimer, kb. 25 µm vastag poli(perfluoro-szulfonsav) film. Hátránya, hogy érzékeny a hőmérséklet és nedvességtartalom ingadozására –ami befolyásolja a protonvezetési képességét–, a viszonylag magas ár, valamint a nagy CO₂ lábnyom a fosszilis alapanyag felhasználás miatt továbbá az életciklusa során felszabaduló flórozott szénhidrogének hozzájárulása az ózonréteg elvékonyodásához.

A PEM tüzelőanyag-elemek viszonylag alacsony hőmérsékleten, általában 85-105 °C-on működnek.

Működésük alapja, hogy üzemanyagként hidrogént vezetnek az anód oldalra, oxidáló szerként oxigént, illetve a levegő oxigénjét a katód oldalra (1. ábra). Az anódon történik a hidrogén oxidációja (1. egyenlet), a keletkező protonok az elektrolit membránon, az elektronok pedig egy külső áramkörön keresztül jutnak a katódra. A katódon történik az oxigén redukciója (2. egyenlet), aminek eredményeként víz keletkezik.



A PEM elemek különösen ígéretesek, tekintve, hogy méretüknek, viszonylag alacsony működési hőmérsékletüknek és gyors indíthatóságuknak köszönhetően alkalmazhatók mind a közlekedési, mind az energiaszektorban a W- több száz kW tartományban.



2. ábra: PEM tüzelőanyag-elemes járművek. A: Toyota Mirai (www.toyota.com); B: Hyundai Nexo (www.hyundai.com); C: Honda Clarity Fuel Cell (<https://automobiles.honda.com/>); D: Alstom Cordia iLint (www.alstom.com)

Noha a PEM tüzelőanyag-elemmel üzemelő járművek közül a 2. ábrán látható néhány típus már kereskedelmi forgalomban is elérhető, és még további számos. áll tervezés alatt, vagy akár prototípus szintjén megvalósult, jelentős piaci szerepre akkor számíthat a technológia, ha mind árban, mind műszaki teljesítményindikátorokban felveszi a versenyt a konkurens technológiákkal. A PEM tüzelőanyag-elemek lelkét jelentő elektrokatalizátorok ára az utóbbi évtizedben jelentősen csökkent, köszönhetően a platina tartalom csökkenésnek (1 g/kW-ról 0,1 g/kW-ra). Ezen kívül a teljesítménysűrűség növekedése (2 kW/l-ről 5 kW/l-re), az élettartam növekedése (2000 órától 6000 órára egy tüzelőanyag-elemes gépjárműben) és a tüzelőanyag-elem kötegek tömeggyártására kész technológiák kifejlesztése nagymértékben hozzájárult a kötegek árának csökkenéséhez (200 €/kW-ról 40 €/kW-ra). A legnagyobb tüzelőanyag-elem és hidrogéntekológiai ipari vállalatokat tömörítő Hydrogen Council ütemtervében [4] bemutatott elemzés azt valószínűsíti, hogy 2030-ra a tüzelőanyag-elemes gépjárművek ára átlagosan már csak 10 %-kal lesz nagyobb, mint a hagyományos belsőégésű motoros gépjárművek ára. Bizonyos szegmensekben a tüzelőanyag-elemes gépjárművek határozott versenyelőnyben lesznek, elsősorban a nehéz gépjárművek (kamion, vonat, személyszállító tengerjáró hajók) területén.

A fent említett elektrokatalitikus folyamatok lejátszódásában kulcsfontosságú szerepet töltenek be a katalizátorok, mind az anód, mind a katód oldalon.

A kereskedelmi forgalomban jelenleg kapható PEM tüzelőanyag-elemekben anód és katód oldalon is szénhordozós platinakatalizátorokat alkalmaznak, melyek ára jelentős tétel a még mindig magas előállítási költségekben. Ugyan a Pt tartalom csökkenése jelentős volt az elmúlt évtizedben, a kutatások és fejlesztések egyik iránya továbbra is a felhasznált platina mennyiségének csökkentése (akár nulláig, platinamentes elektródok kifejlesztésével). A jelenlegi műszaki színvonalon a Pt tartalom 0,1 g/kW körüli, ami egy 100 kW-os közép kategóriás gépjármű esetén 10 g Pt felhasználását teszi szükségessé. A tipikus EURO 5-ös emissziós rendszerekben a benzines gépjárművek 3 g, míg a dízeles járművek 8 g Pt csoportbeli fém tartalmaznak az autókatalizátorokban a káros anyag kibocsátás csökkentésére (elsősorban a kipufogó gázok szén-monoxid tartalmának tökéletes égésére). A kitűzött cél az, hogy 2030-ra a FCEV (Fuel Cell Electric Vehicle= tüzelőanyag-elem meghajtású elektromos jármű) járművek elektródjainak Pt tartalma ne, illetve csak kis mértékben haladja meg a hagyományos robbanómotoros gépjárművek Pt igényét.

Környezeti hatás szempontjából az FCEV járműveknek 20-30 %-kal kisebb az emissziója, mint a hagyományos járműveknek, még akkor is, ha hidrogént földgázból állítják elő a szén-dioxid megkötése nélkül. Ha azonban megújuló és tiszta hidrogént használnak, akkor egy FCEV CO₂ kibocsátása elhanyagolható (lokális kibocsátás egyáltalán nincs). A hidrogén használata a szmog képződésért felelős helyi emissziót is csökkenti (kén és nitrogén oxidjai, koromszemcsék), és csökkenti a zajt.

Amennyiben a hidrogén a teljes energiafelhasználás 18 %-ért lesz felelős, az a teljes CO₂ kibocsátást nagyjából 6 Gt-val csökkenti a mai technológiákkal elérhető szinthez képest, és így 20 %-kal fog hozzájárulni a 2 °C-os átlaghőmérséklet növekedés tartásához szükséges CO₂ kibocsátás csökkentéshez. [4]

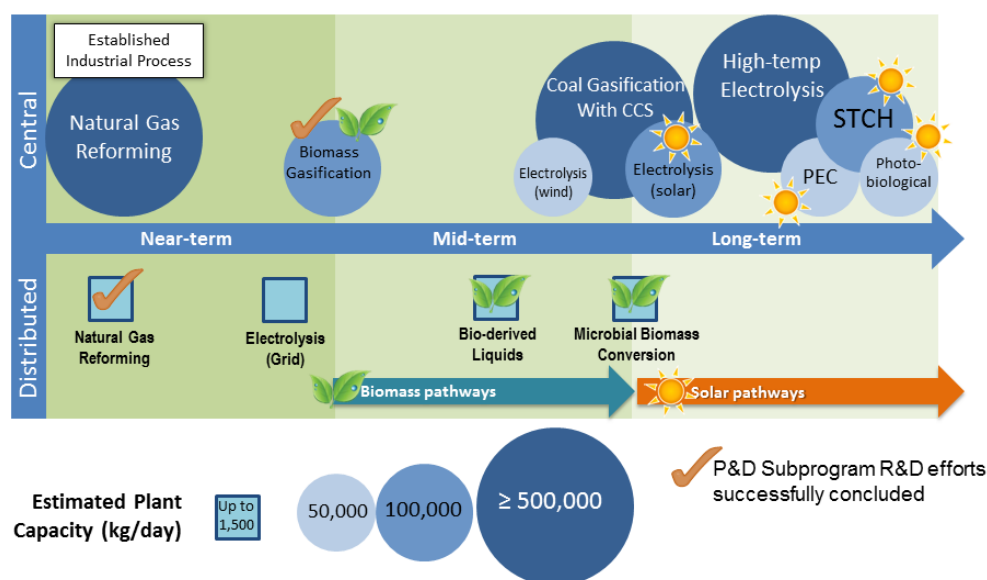
2.2. A szén-monoxid-tűrő képesség jelentősége tüzelőanyag-elemek esetén

Ugyan a megújuló forrásokból származó hidrogén hasznosítása nagyon fontos lépés a tiszta energiatermelés felé, azonban jelenleg a (PEM tüzelőanyag-elemekben is használt) hidrogéntermelés leggyakoribb és ipari mértékben legelterjedtebb

módszere a szénhidrogének reformálása (2. Táblázat), és ez a közeli jövőben sem fog számottevően megváltozni (3. Ábra). Bár a keletkezett terméket több lépésben tisztítják, az így előállított hidrogén nagyon kis mennyiségben, de elkerülhetetlenül tartalmaz szén-monoxidot (is) szennyezőként. További technológiák, mint a földgáz részleges oxidációja, a szénelgázosítás, vagy akár az egyébként (elvieken) CO₂ semleges, és ez által nagyon vonzó biomassza(hulladék)/biogáz alapú hidrogén termelés esetén is számolni kell a szén-monoxid jelenlétével.

2. táblázat: Az európai hidrogén előállítási módok a gyártási kapacitásokkal [5]

163 európai hidrogén előállító üzem		
Technológia	Üzemek	Termelés (kg/nap)
Földgáz reformálás	67	2414726 (2-ről nincs információ)
Melléktermék (petrolkémia)	14	518070 (6-ről nincs információ)
Elektrolízis	9	10308 (6-ről nincs információ)
Földgáz részleges oxidációja (POx)	3	48299
Hulladék termikus hasznosítása (ATR)	1	35617
	94 (80) összesen	3794940
Ø Információ	69	709545 (38-ről nincs információ)



3. ábra: Az USA-ban jelenleg alkalmazott és a jövőben tervezett hidrogén előállítási módok a gyártási kapacitásokkal [6]

Az alacsony üzemi hőmérsékletű típusok esetén, mint amilyenek a PEM tüzelőanyag-elemek is, a CO, mint katalizátor mérge jelentősen az egyik legnagyobb problémát. A hidrogénnel együtt az elembe jutó szén-monoxid az anód oldali platina katalizátor aktív helyeihez irreverzibilisen kötődve elzárja azokat a H₂ adszorpciója elől, így gátolja az elektródreakció végbemenetelét, ami a cella teljesítményének csökkenését eredményezi. A katalizátor felületének újraaktiválásához oxidálni kell a felületén megkötődött CO-t.

A CO szennyeződés mértékének csökkentésére számos megoldás létezik, mint pl. a betáplált üzemanyag kis mennyiségű oxigénnel, vagy levegővel történő összekeverése [7-9], vagy hidrogén-peroxid hozzáadása az üzemanyaghoz [10, 11.]. Azonban ezek a módszerek fokozott ellenőrzést igényelnek, mivel az üzemanyag oxidáló szer tartalmát folyamatosan kontrollálni kell, így növelik a rendszer bonyolultságát.

Megoldást jelenthetnek erre a problémára a megnövelt CO-tűrő képességgel rendelkező katalizátorok, amelyek még mindig számos kutatás tárgyát képezik. E katalizátoroknak a nagy előnyük, hogy a tiszta platinára jellemző potenciálnál kevésbé pozitívabb potenciálon teszik lehetővé, hogy az aktív helyeket elfoglaló CO molekulák oxidálódjanak, így hozzájárulnak a hidrogén oxidációjához szükséges aktív helyek szabaddá tételéhez.

2.3. Szén-monoxid-tűrő katalizátorok

A könnyen oxidálódó, oxofil fémeknek fontos szerepük van a CO tűrés kialakításában. A katalizátorban elhelyezkedésüket tekintve lehetnek kétfémes katalizátorok, ötvözetek, továbbá az irodalomban leírták egyes hordozók jótékony hatását is.

2.3.1. Kétfémes katalizátorok, ötvözetek

A közelmúltban végzett vizsgálatok arra utalnak, hogy a Pt/C rendszer néhány problémája leküzdhető egy második, oxofil fém alkalmazásával. Általában a reaktív hidroxil csoportok könnyebben képződnek az oxofil adalékanyagon/dópoló anyagon, mint a platinán, ami nemcsak a hidrogén oxidációs reakció sebességet növeli [12-14],

hanem a sokkal lassabb oxigén redukciós folyamatban is előnyös [15, 16]. Továbbá megkönnyíti a CO, mint szennyezőanyag oxidációját az úgynevezett bifunkciós mechanizmuson keresztül [17, 18]. Ezek feltétele, hogy az oxofil helyek és a Pt atomi közelségben legyenek. Ezekben a rendszerekben az adalékanyag jelen lehet a szén hordozós Pt nanorészecskékben ötvöző komponenseként, mint például a Pt-Sn [19, 20], a Pt-Mo [21-26] vagy a Pt-Ru [27, 28] esetében. Ez utóbbi a szakirodalomban a legkorszerűbb CO toleráns PEMFC katalizátorként hivatkozott, és kereskedelmi forgalomban is elérhető, továbbá, mint a legjobb ilyen oxofil fém, már széles körben vizsgálták [29]. A Pt-Ru ötvözet katalizátorok CO mérgezéssel szembeni, kisebb potenciál értékeken jelentkező ellenállása és nagy aktivitása az előnyös elektronikus és geometriai hatásoknak tulajdonítható [27, 28, 30, 31], mindazonáltal, jó katalitikus tulajdonságai ellenére a ruténiumnak viszonylag nagy az ára és, könnyen kioldódik. A molibdén szén-monoxid és etanol oxidációjában mutatott előnyös ko-katalitikus tulajdonsága miatt számos tanulmány koncentrált a jól jellemzett Pt-Mo tömbi ötvözetből álló elektródok előállítására [32-35].

2.3.2. Oxid hordozók

Az ötvözésen kívül az oxofil komponens és a platina szükséges atomi közelsége azáltal is biztosítható, ha az előbbi hordozóként, vagy az aktívszén hordozó módosítójaként alkalmazzák. Számos munka során vizsgálták az ilyen rendszerek tulajdonságait, amelyekben a platinát molibdén- [36] vagy volfrám-oxidokból álló [37], vagy ezekkel az oxidokkal módosított aktívszén [38-42] hordozóra vitték fel. E tanulmányok szerint a molibdén- vagy volfrám-oxidok mint a platina elektrokatalizátorok hordozóinak komponensei számos előnyös tulajdonsággal rendelkeznek [43-47]. A bifunkciós hatásnak köszönhető CO oxidációs mechanizmuson kívül a platina részecskék adszorpciós tulajdonságai is módosíthatók a módosító fém ligandum hatásával. Ezen túlmenően a platina és az oxid közötti hidrogén átlépés fokozhatja a katalitikus aktivitást és elősegítheti kis szerves molekulák elektrooxidációját. Továbbá a nemesfém nanorészecskék erősen diszpergált állapotának stabilizálása az erős fém-hordozó kölcsönhatás révén biztosítható, ami megakadályozza az agglomerációjukat. Végezetül ezektől az oxidoktól nagyobb stabilitás várható az

alkalmaz során fennálló potenciál/pH ablakban, mint a hagyományos aktív szén hordozó esetén.

2.3.3. Molibdén-oxidok, mint katalizátor komponensek

Annak ellenére, hogy a molibdén a CO és az alkoholok elektrooxidációjában előnyös ko-katalitikus tulajdonsággal rendelkezik, a viselkedése nagyon összetett, mivel több oxidációs és különböző oldhatóságú kémiai állapotban is jelen lehet, valamint különféle oxidokat alkothat [48]. Az irodalomban a molibdén tartalmú katalizátorok stabilitására vonatkozó információk még mindig ellentmondásosak. Míg egyes tanulmányok a nem ötvözött molibdén már néhány voltammetriás ciklus következtében történő kioldódásáról számolnak be, [49, 34], más vizsgálatok azt mutatják, hogy több, 0 és 1,2 V potenciál határok közötti ciklizálás után is stabil molibdén formák vannak jelen [50]. A Pt₄Mo/C katalizátorok vizsgálata során Papakonstantinou és munkatársai [23] azt találták, hogy a CO oxidációs folyamatot a Mo^{x+} (x=4 vagy 5) MoO₃-má történő oxidációja kíséri, amely kioldódik. Katódos polarizáció alkalmazásakor elektrokémia redukcióval újra leválik, miközben visszanyeri katalitikus aktivitását. A Pt_xMo_y/C katalizátorok vizsgálatakor megállapították, hogy a fémek közötti kötés stabilizálja a molibdént a felületen a tüzelőanyag-elem anódon gyakorlati alkalmazás során fellépő potenciálokon [22]. Azt valószínűsítik [22], hogy bár a molibdén kb. 0,4 V és ennél nagyobb potenciálon +6 állapotúra oxidálódik, ami tiszta fém esetében kioldódást eredményez, ötvözetek esetén az ilyen oxidációs állapotú molibdén a fémek közötti kötéssel stabilizálódik a felületen. Kimutatták, hogy a MoO_x@Pt mag-héj szerkezetű és a jól definiált Pt_{0,8}Mo_{0,2} összetételű ötvözet elektrokatalizátorok hatékonyan javítják az anód oldali elektród teljesítményét, valamint nagyobb CO toleranciával és stabilitással rendelkeznek [51, 52]. A kutatási eredmények szerint jól kialakított ötvözzel vagy tiszta Pt felületű mag-héj szerkezettel mérsékelni lehet a kioldódást. Arra megállapításra jutottak, hogy a platina és a MoO₃ közötti erős fém-hordozó kölcsönhatás jelentősen javítja az elektrokatalizátorok stabilitását [15, 16].

A molibdén-oxidok öt Magnéli fázisból állnak a MoO₂ és a MoO₃ közötti összetételekkel [53]. A MoO₂ rutil típusú szerkezettel és szokatlanul nagy elektromos vezetőképességgel rendelkezik [54], míg az oxidatív körülmények között stabilabb MoO₃ [55] ortorombos szerkezetű, és nem vezet. Ez azonban elektrokémiailag

redukálható nem sztöchiometrikus összetételű és elektromosan vezető hidrogén-molibdén-bronzzá (H_xMoO_3). A H_xMoO_3 kialakulása következtében a MoO_3 nagy elektromos és protonvezető képességet rendelkezik [56]. A molibdén-oxidok általában nem egyetlen fázisban léteznek, hanem vegyes-vegyértékű-oxidok formájában (MoO_x) [57]. A rács hibaszerkezete és az oxigén diffúziója a molibdén változó vegyértékállapotával együtt járó elektrokémiai tulajdonságok meghatározó tényezői [58]. A ko-katalitikus aktivitást a bifunkciós mechanizmus mellett valószínűleg a molibdén gyors és könnyű oxidációs állapot változásához köthetjük.

2.3.4. Oxofil fémmel módosított elektrokatalizátorok stabilitása

Bár az oxofil fémek redukálható oxidjai valóban értékes ko-katalizátorok vagy hordozók a PEMFC elektrokatalizátorokhoz, oldódásuk a tüzelőanyag-elemek működési körülményei között mindig aggodalomra adnak okot. Ugyanis kioldódott fém kationok megkötődhetnek a polimer membránban, ami a protonvezetés csökkenését eredményezi [59]. Csoportunk korábbi, volfrámmal adalékolt elektrokatalizátorokon kapott eredményei [60] azt mutatták, hogy a kioldódási probléma kiküszöbölhető kompozit hordozó alkalmazásával, amiben az oxofil fém ko-katalizátor TiO_2 mátrixba van beépítve, ami hosszú távú stabilitást biztosít, míg a rendszer jó elektromos vezetőképességét és nagy felületét az aktívszén hozzáadása biztosítja.

A titán-oxid [61], savas és oxidáló környezetben lényegesen nagyobb stabilitással rendelkezik, mint a szén, és még platinamentes katód katalizátorként is vizsgálták. A platina nanorészecskékből, titán-oxidból és szénből álló anyagokat hatékony elektrokatalizátorként tartják számon, mivel ezek kombinálják az oxid korrózióállóságát és a szén nagy vezetőképességét a fém-oxid és a platina közötti szinergikus hatással [62]. A grafitos jellegű szenek biztosítják a nanoméretű TiO_2 részecskék (<10 nm) stabilitását, azaz a szinterelődés elkerülését a hőkezelés során [63]. A szenet borító titán-dioxid és a platina közötti erős kölcsönhatás gátolja a fém nanorészecskék agglomerációját és korrózióját [64]. A kompozit hordozó anyagok, mint például a TiO_2 -C megnövelt stabilitást mutatnak a gyorsított öregedési vizsgálatokban is [65-67].

A titán-dioxid nem mérgező, nagy mechanikai, kémiai és redoxi stabilitással rendelkezik [68, 69], továbbá, képes a fémeket erősen diszpergált állapotban stabilizálni [70]. Azonban n-típusú félvezető, [71, 72] emiatt elektrokémiai alkalmazásokhoz

szükség van az elektromos vezetőképességének növelésére.

A titán-dioxid n-típusú dópolására elterjedten használják a +4 oxidációs állapotnál nagyobb oxidációs állapotban is létező átmeneti fémeket (például W, Nb és Ta) az elektromos vezetőképesség növelésére [73-77]. Az adalékolt titán-dioxid alapú anyagok többségének elektromos vezetőképessége a 0,1-1 S/cm tartományba esik (ami még mindig lényegesen alacsonyabb, mint a szén katalizátor hordozóé), de nagy elektrokémiai stabilitást mutatnak és beváltak CO-toleráns katalizátorok hordozóiként. Subban és munkatársai [78] a $\text{Ti}_{0.7}\text{W}_{0.3}\text{O}_2$ vegyes-oxid megfelelő vezetőképességét szénpor hozzákeverésével biztosították.

A közelmúltban arról számoltak be, hogy a rendkívül stabil TiO_2 és a MoO_x kombinációjának eredményeként nagy elektromos vezetőképességű és savas oldatokban elfogadható stabilitással rendelkező anyagot hoztak létre. A többfunkciós $\text{Ti}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_2$ hordozóanyagot sikeresen alkalmazták oxigén redukciós (ORR) platina katalizátorok hordozójaként [79, 80].

Összefoglalva elmondhatjuk, hogy az aktív szén nagy felületét és jó vezetőképességét kombinálva a TiO_2 kiváló stabilitásával és a dópoló Mo-oxid előnyös ko-katalitikus tulajdonságaival, PEM tüzelőanyag-elemek új, Pt-alapú elektrokatalizátorainak kifejlesztését teszi lehetővé. Ezen túlmenően a nem nemesfém-módosítók kioldódásának mértéke hatékonyan csökkenthető a dópoló anyag TiO_2 -rutil rácsba történő beépítésével.

2.3.5. A Pt-Mo elektrokatalizátorok modellszintű vizsgálata: In situ elektrokémiai mérések

A heterogén katalitikus reakciók túlnyomó többsége magas hőmérsékleten és magas nyomáson zajlik. Ennek eredményeképpen a struktúra-aktivitás-stabilitás kapcsolatok megismerése *operando* körülmények között még mindig kihívást jelent. A PEMFC-cel működő alkalmazások elektrokatalizátorai kivételt képeznek, mivel a viselkedésükről jelentős mennyiségű információ érhető el egyszerű elektrokémiai mérésekkel olyan körülmények között, amelyek az tüzelőanyag-elem elektródokéhoz hasonlóak. Tehát nem meglepő, hogy széles körű vizsgálatokat végeztek a Pt-MoO_x modell elektródok kifejlesztésére, amelyekben a Pt atomok és a Mo ionok atomi

közelsége biztosított. Ezek a katalizátorok számos, technikával előállíthatók. A legtöbb előállítási módszer alapja a platina és molibdén prekursorok üvegszén elektródra történő együttes leválasztása [81-83], vagy a molibdén leválasztása platina egykristályokra [84, 85] illetve polikristályos platina [86, 87] vagy platinázott platina elektródokra [88, 89]. A kapott rendszerek az előállítási eljárástól függően különböző oxidációs állapotú molibdént tartalmaznak.

3. Célkitűzések

Doktori munkám során hidrogén üzemű PEM tüzelőanyag-elemben anód oldali elektródként használható, jó szén-monoxid-tűrő képességgel és megfelelő stabilitással rendelkező katalizátorok előállítását céloztam meg.

Ehhez a kutatócsoport korábbi eredményei és a szakirodalom alapján platina elektrokatalizátorok hordozóiként szolgáló, különböző összetételű, titán-molibdén vegyes-oxid-aktív szén kompozit anyagok előállítását, az ehhez szükséges módszer kidolgozását tűztem ki célul.

A szakirodalomban napjainkban is többféle elmélet található a CO_{ads} -stripping voltammogramokon megjelenő, úgynevezett CO oxidációs elő csúcs és a CO-tűrő képesség közötti kapcsolatra. Ezért a szakirodalomban leírt és az általam megfigyelt jelenségekre adható lehetséges magyarázatok feltárása érdekében szükségesnek találtam a CO elektrooxidációs tulajdonságok részletes vizsgálatát.

Modell felületek előállításával és vizsgálatával is az volt a célom, hogy ezeket az összefüggéseket felderítsem, illetve megértsem, ami segítség lehet a minél jobb katalizátor elkészítéséhez. Vizsgálni kívántam a katalizátorok aktivitása, stabilitása és a katalizátorok szerkezete közötti összefüggéseket.

Az általam előállított minták katalitikus tulajdonságait össze kívántam hasonlítani a kereskedelmi forgalomban kapható hidrogén üzemű PEM tüzelőanyag-elemekben leggyakrabban alkalmazott szénhordozós platina katalizátoréval, és az irodalomban általában legjobb szén-monoxid-tűrő referencia-katalizátorként hivatkozott szénhordozós platina-ruténium katalizátoréval. Ennek érdekében kiemelt feladat volt a katalizátorok tüzelőanyag-elem tesztberendezésben történő vizsgálata.

4. Kísérleti rész

4.1. Felhasznált anyagok

3. táblázat: A katalizátor hordozók készítése során használt vegyszerek és anyagok

Megnevezés	Tisztaság	Gyártó/ Forgalmazó
Milli-Q víz	Millipore, 18,2 MΩ cm	MTA TTK AKI
Salétromsav (65 %)	a.r.	Molar Chemicals
Titán(IV)-izopropoxid	97 %	Sigma-Aldrich
Ammónium-heptamolibdát-tetrahidrát	99 %	Sigma-Aldrich
Black Pearls 2000 aktív szén	-	Cabot

4. táblázat: A katalizátor hordozók készítése során használt gázok

Megnevezés	Tisztaság	Gyártó/ Forgalmazó
Argon	4.6	Linde Gáz Magyarország

5. táblázat: A platina felvitel során használt vegyszerek

Megnevezés	Tisztaság	Gyártó/ Forgalmazó
Hexakloro-platinasav	37,5 % Pt	Sigma-Aldrich
Etanol	99,95 %	Molar Chemicals
Nátrium-borohidrid	99,99	Molar Chemicals
Etilénglikol	99,8 %	Molar Chemicals
Sósav (37 %)	-	Molar Chemicals

6. táblázat: Az elektrokémiai mérések során használt vegyszerek és anyagok

Megnevezés	Tisztaság	Gyártó/ Forgalmazó
Milli-Q víz	Millipore, 18,2 MΩ cm	MTA TTK AKI
Kénsav (96%)	P.A.	Merck
Izo-propanol	99,9 %	Molar Chemicals
5 %-os Nafion® diszperzió	-	DuPont
40 m/m% Pt/C	-	Quintech
20 m/m% Pt-10 m/m% Ru/C	-	Quintech
20 m/m% Pt/C	-	Quintech

7. táblázat: Az elektrokémiai mérések során használt gázok

Megnevezés	Tisztaság	Gyártó/ Forgalmazó
Argon	5.0	Linde Gáz Magyarország
Hidrogén	5.0	Linde Gáz Magyarország
Szén-monoxid	4.7	Messer Hungarogáz

8. táblázat: A tüzelőanyag-elem vizsgálatok során használt vegyszerek és anyagok

Megnevezés	Tisztaság	Gyártó/ Forgalmazó
Etilénglikol	99,8 %	Molar Chemicals
Izo-propanol	99 %	Molar Chemicals
5 %-os Nafion® diszperzió	-	DuPont
Szénpapír	-	Freudenberg
Nafion® membrán	-	Ion Power
40 m/m% Pt/C	-	Quintech
20 m/m% Pt-10 m/m% Ru/C	-	Quintech

9. táblázat: A tüzelőanyag-elem vizsgálatok során használt gázok

Megnevezés	Tisztaság	Gyártó/ Forgalmazó
Nitrogén	5.0	Messer Hungarogáz
Hidrogén	5.0	Messer Hungarogáz
Oxigén	2.5	Linde Gáz Magyarország
100 ppm CO/H ₂	-	Messer Hungarogáz

10. táblázat: A TPR mérések során használt gázok

Megnevezés	Tisztaság	Gyártó/ Forgalmazó
Nitrogén	5.5	Messer Hungarogáz
5,2 V/V% Hidrogén/Argon	-	Messer Hungarogáz

11. táblázat: Az XPS mérések során használt gázok

Megnevezés	Tisztaság	Gyártó/ Forgalmazó
Argon	5.0	Messer Hungarogáz
Hidrogén	5.0	Messer Hungarogáz

12. táblázat: További mérések során használt vegyszerek

Megnevezés	Tisztaság	Gyártó/ Forgalmazó
Etanol	99,95 %	Molar Chemicals
Izo-propanol	99,9%	Molar Chemicals
Metanol	99,5%	Molar Chemicals

4.2. Katalizátorok előállítása

4.2.1. A $\text{Ti}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_2\text{-C}$ anyagok (katalizátor hordozó) előállítása

Ez a vegyes oxid–aktív szén kompozit szolgált az aktív fázisként használt Pt hordozójául. A hordozó előállítására alkalmazott eljárás többlépéses. Az első lépés egy szobahőmérsékletű szintézis, amit a második lépésben hőkezelés követ. Az előállítási lépések részleteit az alábbi pontok tartalmazzák.

4.2.1.1. A szobahőmérsékletű szintézis

A titán-molibdén vegyes-oxid kiindulási anyagaiként titán-izopropoxidot ($\text{Ti}(\text{O-}i\text{-Pr})_4$) és ammónium-heptamolibdát-tetrahidrátot ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) használtam. A $\text{Ti}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_2$ vegyes-oxidból és aktív szénből álló kompozit hordozó anyagokat egy módosított, többlépéses, szobahőmérsékletű szol-gél alapú szintézis módszerrel készítettem. Az 13. táblázat a kompozit anyagok névleges összetételét és a dolgozat során használt elnevezésüket, a 14. táblázat az előállításuk során felhasznált anyagok mennyiségeit foglalja össze. A minták azonosítója a $\text{Ti}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_2$ vegyes-oxid névleges összetételét tartalmazza, amely az elérni kívánt Ti Mo atomarányt tükrözi.

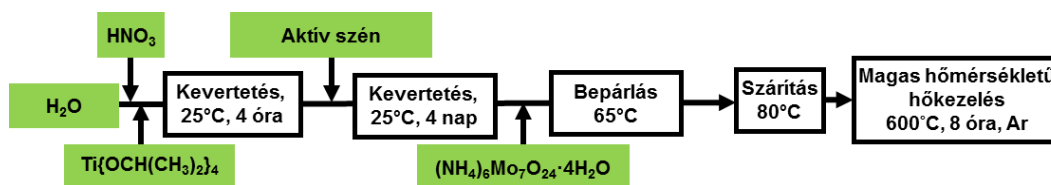
13. táblázat: A különböző $\text{Ti}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_2\text{-C}$ kompozit anyagok névleges összetétele

Minta	$\text{Ti}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_2/\text{C}$ (m/m)	Ti/Mo (at/at)	Dolgozatban használt elnevezés
$\text{Ti}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}\text{O}_2\text{-C}$	50/50	70/30	$50\text{Ti}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}\text{O}_2\text{-50C}$
$\text{Ti}_{0,8}\text{Mo}_{0,2}\text{O}_2\text{-C}$	75/25	80/20	$75\text{Ti}_{0,8}\text{Mo}_{0,2}\text{O}_2\text{-25C}$
$\text{Ti}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}\text{O}_2\text{-C}$	75/25	70/30	$75\text{Ti}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}\text{O}_2\text{-25C}$
$\text{Ti}_{0,6}\text{Mo}_{0,4}\text{O}_2\text{-C}$	75/25	60/40	$75\text{Ti}_{0,6}\text{Mo}_{0,4}\text{O}_2\text{-25C}$

14. táblázat: A különböző Ti:Mo aránnyal készült minták szintézise során felhasznált anyagok mennyiségei

Minta	1,44 M HNO ₃ (ml)	Ti(O- <i>i</i> -Pr) ₄ (ml)	Aktívszén (mg)	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4 H ₂ O (mg)
50Ti _{0,7} Mo _{0,3} O ₂ -50C	12,9	1,1	500	284
75Ti _{0,8} Mo _{0,2} O ₂ -25C	23,4	2,1	250	299
75Ti _{0,7} Mo _{0,3} O ₂ -25C	19,4	1,7	250	426
75Ti _{0,6} Mo _{0,4} O ₂ -25C	15,8	1,4	250	540

A Ti_(1-x)Mo_xO₂-C kompozit hordozó anyagok optimalizált előállítási eljárásának főbb jellemzőit röviden az 4. ábrán foglalom össze.

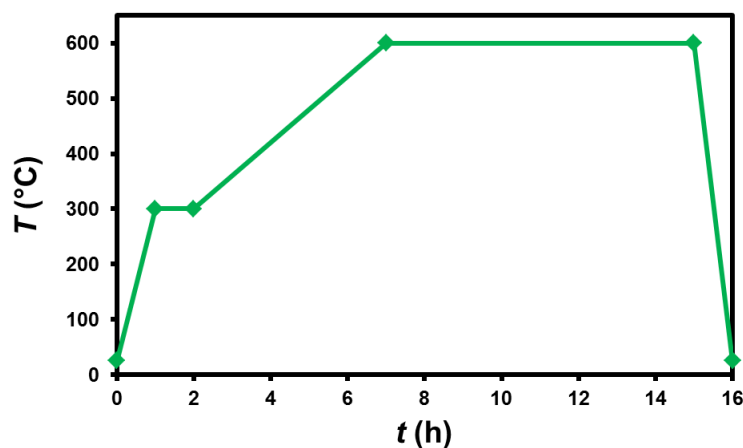


4. ábra: A Ti_(1-x)Mo_xO₂-C kompozit anyagok többlépéses szintézis úton történő előállításának folyamatábrája

Első lépésként egy gömblombikban salétromsav vizes oldatához csepegtettem hozzá az előzetesen kiszámolt (14. táblázat) mennyiségű titán-izopropoxidot folyamatos kevertetés mellett, aminek eredményeként egy átlátszó titán-oxid/titán-oxihidroxid szolt kaptam. A rendszert ezután 4 óráig kevertettem annak érdekében, hogy kialakuljanak a rutil fázisú kristálygócok, majd hozzáadtam az előzetesen vízben ultrahangos keverő segítségével szuszpendált aktív szenet. Feltételezésem szerint a kialakult rutil fázisú nanoklaszterek/kristálygócok leválnak az aktív szén felületére, és a kristálynövekedés ott történik meg egy öregítési szakasz során. A rutil fázisú TiO₂ szén felületén történő kialakulásának érdekében a szintézis elegyet 4 napig kevertettem. A négy napos öregítést követően hozzáadtam az elegyhez az adott mennyiségű ammónium-molibdát-tetrahidrátot, majd további folyamatos kevertetés mellett bepároltam 65 °C-on. Végül 80 °C-on egy éjszakán át szárítottam szárítószekrényben levegőn.

4.2.1.2. A magas hőmérsékletű hőkezelés

A kapott por anyagokat a szintézis záró lépéseként magas hőmérsékleten hőkezelt a molibdén beépülés érdekében: azért, hogy a TiO_2 rutil rácsában a Ti^{4+} ionok helyére Mo^{4+} ionok épüljenek be. A hőkezelést egy függőleges elrendezésű, kvarcszűrővel ellátott kvarcreaktor segítségével valósítottam meg. A hőkezelendő mintát a szűrőre töltöttem, majd a kvarcsövet egy függőleges csőkemencébe helyeztem. Annak érdekében, hogy a minta szemcséi ne tömítsék el a kvarcszűrőt, megfelelő átmérővel rendelkező frakciót (200-315 μm) készítettem a mintából préselés (hidraulikus laborprés) és szitázás segítségével. A hőkezelés során a felfűtés kezdetétől a lehűtés végéig inert gázt, argont áramoltattam keresztül a reaktoron azért, hogy elkerüljem a kompozit anyagok szén tartalmának kiegészését. A mintákat 600 °C-ra fűtöttem fel több lépcsőben. A kezelés során először szobahőmérsékletről 300 °C-ra fűtöttem fel 1 óra alatt, majd itt tartottam 1 órán keresztül. Ezt követően tovább emeltem a hőmérsékletet 600 °C-ra 5 óra alatt, majd ott tartottam 8 órán át. Végül a rendszert szintén argonban hűtöttem le szobahőmérsékletre. Az 5. ábrán a hőkezelés hőmérsékletprogramja látható.



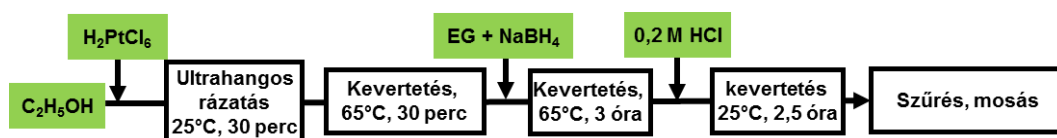
5. ábra: A magas hőmérsékletű hőkezelés hőmérsékletprogramja

4.2.2. Platina felvitel

A $\text{Ti}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_2\text{-C}$ kompozit anyagokra 40 m/m% illetve 20 m/m% platínát vittem fel egy redukciós-kicsapásos módszerrel, amelyhez NaBH_4 etilén-glikolos elegyét használtam fel. A platina felvitel során felhasznált anyagok mennyiségeit az 15. táblázatban foglaltam össze. A platina felvitel folyamatát az 6. ábra szemlélteti.

15. táblázat: A platina felvitel során felhasznált anyagok mennyiségei

Névleges platina tartalom (m/m%)	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (mg)	Etanol (ml)	Kompozit anyag (mg)	NaBH_4 (mg)	Etilén glikol (ml)	0,2 M HCl (ml)
40	333	50	200	596	7,4	30
20	133	50	200	298	3,7	15



6. ábra A $\text{Pt/Ti}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_2\text{-C}$ elektrokatalizátorok készítésének folyamatábrája

Első lépésként hexakloro-platinasavat ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) oldottam etanolban, majd ultrahangos keverő segítségével szuszpendáltam a hordozót ebben az oldatban. NaBH_4 és etilén-glikol elegyét adtam cseppenként adagolva a szuszpenzióhoz 65 °C-on, folyamatos kevertetés mellett. 3 óra, 65 °C-on történő kevertetés után 0,2 M HCl oldatot adtam a szuszpenzióhoz, majd további 2,5 órát kevertettem az elegyet szobahőmérsékleten, annak érdekében, hogy a Pt részecskék leváljanak a hordozó anyag felületére. Az anyagot ezt követően háromszor mostam desztillált vízzel és szűrtem centrifugálás segítségével, annak érdekében, hogy eltávolítsam a klorid ionokat. Végül 80 °C-on szárítottam egy éjszakán át szárítószekrényben.

Az előállított elektrokatalizátorok összetételét és a dolgozatban használt elnevezésüket a 16. táblázatban foglalom össze.

16. táblázat: Az előállított és vizsgált elektrokatalizátorok összetételének összefoglaló táblázata

Ti/Mo (at/at)	Ti_(1-x)Mo_xO₂/C (m/m)	Platina tartalom (m/m%)	A dolgozatban használt elnevezés
70/30	50/50	40	40 Pt/50Ti _{0,7} Mo _{0,3} O ₂ -50C
80/20	75/25	20	20 Pt/75Ti _{0,8} Mo _{0,2} O ₂ -25C
70/30	75/25	20	20 Pt/75Ti _{0,7} Mo _{0,3} O ₂ -25C
60/40	75/25	20	20 Pt/75Ti _{0,6} Mo _{0,4} O ₂ -25C

4.3. Katalizátorok jellemzése

4.3.1. Fizikai jellemzés

4.3.1.1. Hőmérséklet programozott redukció

A hőmérséklet-programozott redukciós (Temperature Programmed Reduction - TPR) kísérleteket egy kereskedelmi, ASDI RXM-100 (Advanced Scientific Designs Inc.) többfunkciós katalizátorvizsgáló berendezésben végeztük, átáramlásos kvarc reaktorban. A H₂ fogyás nyomon követésére kalibrált hővezető-képességi detektort alkalmaztunk. A profilokat automatikusan rögzítette a számítógép, majd a TPR görbe alatti területét integráltuk. A H₂ fogyás mennyiségét úgy határoztuk meg, hogy előzetesen kalibráltuk a detektort ismert térfogatú és koncentrációjú hidrogén-tartalmú gázkeverékkel. A mintákat 10 °C/perc felfűtési sebességgel melegítettük szobahőmérsékletről 750 °C-ra. A redukzív gázkeverék (5,2 V/V% H₂ Ar-ban) áramlási sebessége 40 cm³/perc volt.

4.3.1.2. Röntgen fotoelektron spektroszkópia

A röntgen fotoelektron spektroszkópiás (X-ray Photoelectron Spectroscopy - XPS) méréseket egy OMICRON Nanotechnology GmbH (Németország) által gyártott EA125 elektronspektrométerrel végeztük. A fotoelektronokat nem monokromatizált MgK α (1253,6 eV) sugárzás gerjesztette. A spektrumokat az energia analizátor Constant Analyser Energy üzemmódjában vettük fel (áteresztési energia: 30 eV), nagyjából 1 eV-os spektrális felbontás mellett. A por (hordozó vagy katalizátor) mintákat achát mozsaras őrléssel szuszpendáltam izopropanolban, majd a szuszpenzió

egy részét standard OMICRON mintatartó lemezre cseppentettem, majd infralámpa segítségével rászárítottam. A kötési energiákat a hordozó C 1 s spektrumának fő összetevőjéhez (284,4 eV kötési energiájú grafit) viszonyítottuk. Az adatokat a CasaXPS szoftvercsomag [90] segítségével dolgoztuk fel. A névleges felületi összetételeket az XPS MultiQuant szoftvercsomaggal [91, 92] számoltuk ki. A kémiai állapotokat XPS adatbázisok [93, 94] és a kapcsolódó irodalom segítségével azonosítottuk.

4.3.1.3. Röntgen diffrakció

A röntgen diffrakciós méréseket egy Philips modell PW 3710 alapú PW 1050 Bragg-Brentano parafokusáló goniométerrel végeztem, CuK_α sugárzással ($\lambda = 0,15418$ nm), grafit monokromátort és proporcionális számlálót alkalmazva. Kvantitatív analízishez belső standardként szilíciumport (NIST SRM 640) kevertem a mintákhoz. A vizsgálatokat profil illesztési módszerrel értékeltük ki. A kristályos fázisok cellaparamétereit az illesztett d-értékekből határoztuk meg.

4.3.1.4. Transzmissziós elektronmikroszkópia

A 40 Pt/50Ti_{0,7}Mo_{0,3}O₂-50C és a 20 Pt/75Ti_(1-x)Mo_xO₂-25C elektrokatalizátor minták transzmissziós elektronmikroszkópiás (Transmission Electron Microscopy - TEM) vizsgálatait egy FEI Morgani 268 D típusú transzmissziós elektronmikroszkóppal (gyorsító feszültség: 100 kV, katód: W-szál) végeztem. A mintákat mérésre úgy készítettem elő, hogy a katalizátor készítés eredményeként kapott port egy achát dörzsmozsár és törő segítségével őrléssel diszpergáltam etanolban. A kapott szuszpenzióból egy kis mennyiséget, néhány μl -t a TEM mintatartóra, szenezett réz rostélyra pipettáztam.

A platina szemcsék átlagos szemcseátmérőjét és részecskeméret eloszlását úgy állapítottam meg, hogy megmértem legalább 800 véletlenszerűen kiválasztott fém részecske átmérőjét legalább tíz felvételen minden egyes minta esetében.

A 20 Pt/75Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂-25C és kereskedelmi forgalomban kapható, referenciaként használt szénhordozós platina-ruténium elektrokatalizátor minták stabilitási vizsgálattal egybekötött transzmissziós elektronmikroszkópiás méréseit az 500 ciklusos polarizációs ciklizálás előtt és után egy nagy felbontású, 300 kV gyorsító feszültséggel üzemelő JEOL 3010 típusú elektronmikroszkóppal végeztük. A friss,

használatlan minták esetében a katalizátor port itt is achát mozsaras őrlés segítségével diszpergáltam, ezúttal metanolban. A kapott szuszpenzióból néhány μl -t egy megfelelően előkészített szenezett réz rostélyra pipettáztam. A stabilitási vizsgálat 500 ciklusa után a katalizátorokat az üvegszén elektródokról szintén metanol használatával távolítottam el a mintatartó segítségével: gyakorlatilag a mintatartóval töröltem le az üvegszén elektródról a rajta található katalizátort.

A katalizátor szemcsék (platina és platina-ruténium) átlagos szemcseátmérőjét és részecskeméret eloszlását a fent leírtakkal megegyező módon határoztam meg: lemértem körülbelül 1000 véletlenszerűen kiválasztott fém részecske átmérőjét legalább 15 felvételen.

4.3.1.5. Energia-diszperzív röntgenspektroszkópia

Az energia-diszperzív röntgenspektroszkópiás (EDX) méréseket egy INCA (Oxford Instruments Ltd.) detektorral és az INCA Energy szoftvercsomaggal végeztük. A minták EDX analízisét egy ZEISS EVO 40XVP pásztázó elektronmikroszkóp segítségével végeztük (gyorsító feszültség: 20 kV, katód: W-szál). Legalább 5, térben jól elkülönített pont elemzése történt az összetétel értékek meghatározása érdekében.

4.3.2. Elektrokémiai vizsgálatok

Az általam előállított $\text{Pt/Ti}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_2\text{-C}$ katalizátorok mellett, referenciaként kereskedelmi forgalomban kapható alábbi mintákat is vizsgáltam:

- 40 m/m% Pt/C (Quintech, 40 m/m% platina Vulcan XC-72 aktív szén hordozón; a továbbiakban **40 Pt/C**),
- 20 m/m% Pt/C (Quintech, 20 m/m% platina Vulcan XC-72 aktív szén hordozón, a továbbiakban **20 Pt/C**) és
- 20 m/m% Pt-10 m/m% Ru/C (Quintech, 20 m/m% platina és 10 m/m% ruténium összetételű kétfémes katalizátor Vulcan XC-72 aktív szén hordozón, a továbbiakban **PtRu/C**) katalizátorokat is vizsgáltam.

A (por) elektrokatalizátorokat ciklikus voltammetriás és különböző CO_{ads} -stripping voltammetriás technikákkal vizsgáltam.

Ehhez Biologic SP 150 potenciosztátot és standard háromelektródos, üveg elektrokémiai cellát használtam.

Az alap elektrolit minden esetben 0,5 M-os H_2SO_4 oldat volt, amit Milli-Q víz (Millipore, $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, teljes szerves anyag tartalom $<3 \text{ ppb}$) és tömény H_2SO_4 (Merck, P.A., 96 %) felhasználásával készítettem. Az oxigénmentesítés nagytisztaságú ($5.0 = 99,999 \%$) argonnal végeztem.

A referenciaelektród hidrogénelektród volt, amely ugyanolyan elektrolitba merült, mint a munkaelektród. Az elektródpotenciál értékeket a dolgozatomban a reverzibilis hidrogén elektród (RHE) skálán adom meg. A segédelektród minden esetben platina (egyenes vagy spirális platina szál, vagy platina lemez) volt.

A por katalizátor minták vizsgálatához a munkaelektrodát úgy készítettem, hogy frissen polírozott üvegszén elektrodra cseppentettem a katalizátort tartalmazó szuszpenzióból, a szakirodalomban elterjedt elnevezés szerint “tintából”, majd szobahőmérsékleten, levegőn hagytam megszáradni, amihez körülbelül 30 percre volt szükség.

A katalizátort tartalmazó tinta előállításához 5 mg katalizátor port szuszpendáltam 4 ml H_2O (Milli Q + 1 ml izopropanol (Molar Chemicals, 99,5 %) + 20 μl Nafion diszperzió (D520 Nafion Dispersion, DuPont™ Nafion®) elegyében egy kis, zárható mintatartó üvegcsében ultrahangos keverő segítségével.

A különböző katalizátorokon végzett vizsgálatokat, az azok során használt munkaelektrodákat, és azok platina tartalmát az 17. táblázatban foglaltam össze.

A ciklikus voltammetriás vizsgálatok során a statikus munkaelektrodát polarizáltam egy adott potenciál tartományban, jellemzően 50 és 1000 mV között, 10 vagy 100 mV/s polarizációs sebességgel, argonnal öblített alap elektrolitban. Ilyen ciklikus polarizációt alkalmaztam az elő-kioldási és a stabilitási vizsgálatok esetében is. A mérések során a cellában folyamatosan öblítettem az elektrolit feletti gázteret az inert gázzal.

17. táblázat: Az elektrokatalizátorokon végzett elektrokémiai vizsgálatok összefoglalója

Elektrokatalizátor		Mérések						Elektródok, platina tartalom		
		CV ^{a)}	CO _{ads} -stripping		Elő-kioldási vizsgálat ^{b)}	HOR ^{c)}	Stabilitás vizsgálat ^{d)}	Statikus korong ^{e)} 10 µg/cm ²	Forgó korong ^{f)} 10 µg/cm ²	Üvegszén lap ^{g)} 20 µg/cm ²
			Ar-öblítéses	H ₂ -öblítéses						
Referencia	40 Pt/C	✓	✓	–	–	–	–	✓	–	–
	PtRu/C	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	20 Pt/C	✓	✓	✓	✓	–	–	✓	–	–
Saját készítésű	40 Pt/50Ti _{0,7} Mo _{0,3} O ₂ –50C	✓	✓	–	–	–	–	✓	–	–
	20 Pt/75Ti _{0,8} Mo _{0,2} O ₂ –25C	✓	✓	✓	✓	–	–	✓	–	–
	20 Pt/75Ti _{0,7} Mo _{0,3} O ₂ –25C	✓	✓	–	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	20 Pt/75Ti _{0,6} Mo _{0,4} O ₂ –25C	✓	✓	–	✓	–	–	✓	–	–

a) Ciklikus voltammetria

b) 30 ciklusból álló ciklikus polarizáció 50 és 1000 mV között, 100 mV/s polarizációs sebességgel

c) Hidrogén oxidációs reakció

d) 500 ciklusból álló ciklikus polarizáció 50 és 1000 mV között, 100 mV/s polarizációs sebességgel

e) d=0,3 cm, A=0,0707 cm²

f) d=0,5 cm, A=0,196 cm²

g) A=1,3 cm²

A CO_{ads} -stripping voltammetriás méréseket szintén statikus elektródon végeztem. Ezen mérések során először beállítottam a munkaelektród potenciálját 50 mV-ra és 20-30 percig (a méréstől függően) CO-t buborékoltattam az elektrolitba. Az elektrolitba beoldódó CO megkötődik a katalizátorok platina felületén, lemergezve azt. Ezt követően a CO-gázáramot lecseréltem argonra vagy hidrogénre, és a munkaelektród potenciálját továbbra is 50 mV-on tartva újabb 20-30 percig öblítettem az elektrolitot. Ezt a katalizátor (továbbá a mérőcella egyéb részeinek) felületén fizikailag kötött, és az elektrolitban oldott állapotban maradt szén-monoxid eltávolítása érdekében tettem. Az Ar- és a H_2 -öblítéses CO_{ads} -stripping mérések közötti eltérés gyakorlati szempontból mindössze az öblítógáz minőségében volt. Végül a második öblítés idejének lejártakor beszüntettem az elektrolit buborékoltatását, (csak a gázteret telítettem a továbbiakban) és 2 ciklikus voltammogramot rögzítettem 10 mV/s polarizációs sebességgel 50 és 1000 mV között.

Az Ar-öblítéses mérések esetén az első ciklus során oxidálódott a felületen kémiaiilag kötött szén-monoxid, így a második ciklusban a katalizátorra jellemző ciklikus voltammogramot kaptam, amit a CO oxidációból történő elektrokémiaiilag aktív felület meghatározás során az alapvonal korrekciónál használtam fel. Az Ar-öblítéses CO_{ads} -stripping voltammetriás mérések alkalmazásával céloom a CO-oxidáció kezdeti potenciáljának megállapítása a különböző elektrokatalizátorok esetében, valamint az említett elektrokémiaiilag aktív felületének meghatározása volt.

A hidrogén-öblítéses mérés esetében annyiban tér el az első ciklus, hogy a CO oxidációs ciklus során a szén-monoxid borítás alól felszabaduló platinán az oldatban lévő hidrogén képes adszorbeálni és oxidálódni. Így a voltammogram alakja eltér az Ar-öblítéses esetben kapottól. Ennek segítségével (is) a szén-monoxid/hidrogén oxidáció kezdetének potenciáljára lehet következtetni.

Az Eredmények és értékelésük fejezetben minden olyan esetben, amikor eltértem a fentebb leírt módszertől, feltüntettem az adott mérésre vonatkozó potenciálprogramot.

A platina tartalmú elektrokatalizátorokat jellemző egyik paraméter az elektrokémiaiilag aktív felület (Electrochemical Surface Area=ECSA). Ezt azt fejezi ki, hogy mekkora a katalizátor teljes platina tartalmához képest az a platina felület, amelyen az elektrokémiai reakciók lejátszódhatnak. Ennek meghatározása több módon is történhet.

Savas elektrolitban a hidrogén előleválási potenciál tartományában a platina felületén adszorbeált (hidrogén adszorpciós csúcs a platina tartalmú katalizátorok ciklikus voltammogramjának katódos ágán) hidrogén oxidációjához szükséges töltés mennyiségének (hidrogén deszorpciós csúcs a platina tartalmú katalizátorok ciklikus voltammogramjának anódos ágán) alapvonallal (jellemzően a kettősréteg szakasz –ahol nem történik töltésátlépéssel járó reakció– az anódos ágban) korrigált értékéből lehet következtetni a katalizátor platina felületére az 3. egyenlet szerint, azzal számolva, hogy minden egyes felületi Pt atom egy hidrogén atomot adszorbeál (azaz monoréteges a borítás).

$$Q_{\text{oxHupd}} (\mu\text{C}) / 210 (\mu\text{C}/\text{cm}^2) \quad (3. \text{ egyenlet})$$

A cm^2 -ben megkapott értéket átváltva m^2 -re és elosztva a katalizátorunk platina tartalmának tömegével megkapjuk a fajlagos aktív felületet $\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$ -ban kifejezve.

Egy másik módszer az Ar-öblítéses CO_{ads} -stripping voltammetriás mérés során a katalizátor felületén adszorbeált CO oxidációs töltésének mennyiségét felhasználni a meghatározásra. Ebben az esetben, mivel a CO-oxidációs csúcs átfedhet a platina oxid kialakulásának áramcsúcsával, az alapvonal korrekciónál érdemes a mérés második, CO mentes ciklusának azonos potenciál tartományba eső szakaszával korrigálni. Ebben az esetben az a 4. egyenlet szerint kell elvégezni a számolást, mivel a CO oxidációja kétszer annyi töltést igényel, mint a hidrogéné. Itt is abból kiindulva, hogy a Pt:CO felületi arány 1:1 (szintén monoréteges borítás).

$$Q_{\text{oxCOads}} (\mu\text{C}) / 420 (\mu\text{C}/\text{cm}^2) \quad (4. \text{ egyenlet})$$

Dolgozatomban ez utóbbival kapott eredményeket mutatom be, mivel a kétfémes katalizátorok (pl. PtRu/C) esetében a hidrogén deszorpciós töltésből számolt érték pontatlanabb.

Az általam előállított, molibdén tartamú kompozit hordozós platina elektrokatalizátorok modellezése céljából Mo-Pt kétfémes modell elektrokatalizátor felületeket készítettem molibdén platinára történő elektrokémiai leválasztásával. Molibdén prekursoraként ammónium-heptamolibdát-tetrahidrátot $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O})$

használtam. Két különböző típusú platina elektródot használtam a kísérletek során: egy sima polikristályos platina elektródot viszonylag kis valódi felülettel, és egy platinázott platina elektródot viszonylag nagy valódi felülettel (a sima platina elektród esetében a durvasági tényező, azaz a valódi és a geometriai felületének aránya: R , körülbelül 1,5-2, míg a platinázott platina elektród esetében 200-250 között volt). A Pt elektródok valódi felületét a fent ismertetett módon, a platinán adszorbeált hidrogén oxidációjához szükséges töltés mennyiségéből határoztam meg. A mérésekhez egy PAR 283 potenciosztátot, és egy speciális háromelektrodos elektrokémiai cellát alkalmaztam, amiben a munkaelektrod tere üvegszűrővel el volt választva a referencia- és a segédelektrod terétől, továbbá levegő kizárása mellett lehetett lecserélni az elektrolitot másik, oxigénmentesített oldatra a mérés során.

4.3.3. Tüzelőanyag-elem vizsgálatok

A tüzelőanyag-elem vizsgálatokat egy Bio-Logic FCT-150S berendezéssel végeztem, Paxitech single cell alkalmazásával. A mérések kiértékeléséhez az FC Lab szoftercsomagot használtam.

A mérések során az általam előállított, 40 Pt/50Ti_{0,7}Mo_{0,3}O₂-50C elektrokatalizátor katalitikus viselkedését a kereskedelmi 40 Pt/C és PtRu/C referencia katalizátorokkal összehasonlítva hidrogén oxidációs, anód oldali elektródon vizsgálta. Az oxigén redukciós, katód oldalon kereskedelmi 40 Pt/C katalizátort alkalmaztam minden esetben.

Az elektródokat úgy állítottam elő, hogy a gázdiffúziós réteget jelentő szénpapírra vittem fel az adott katalizátort. Az így készített elektródot gáz diffúziós elektródnak (Gas Diffusion Electrode=GDE) nevezik. Egy másik technika, amikor a katalizátor réteget a membránra viszik fel, ami CCM (Catalyst Coated Membrane=katalizátorral borított membrán), ám mivel nem ezt a módszert alkalmaztam, így további részleteire nem térek ki. Az általam használt single cell-ben az elektródok geometriai felülete 16 cm² volt (4 cm × 4 cm). Az elektródok platina tartalma mind az anód mind a katód oldalon 0,4 mg/cm² volt. A gázdiffúziós réteg Freudenberg H2315 típusú teflon bevonattal ellátott szénpapír volt. Erre több lépésben, szitanyomással vittem fel a katalizátort, amihez abból egy szuszpenziót készítettem etilénlikol, izopropanol, 5 %os Nafion diszperzió felhasználásával ultrahangos keverő

segítségével. A Nafion és a katalizátor tömegaránya (a száraz tömegre vonatkoztatva) 1/1,85 volt..

A szitázás megkezdése előtt analitikai mérlegen lemértem az adott szénpapír tömegét. A szitázást követően a frissen szitázott szénpapírt vákuumszáritó szekrénybe helyeztem 12 órára, 110 °C-ra. A szárítást követően ismét lemértem a tömegét, és a különbségből következtettem a felvitt katalizátor mennyiségére. Ezt addig ismételtam (jellemzően 2-3 lépés volt szükséges), amíg el nem értem a kívánt katalizátor tartalmat.

Ezt követően készítettem el a membrán elektród együttest (Membrane Electrode Assembly=MEA) az anód és a katód oldali elektródok valamint az őket elválasztó Nafion membrán fűthető fejű hidraulikus préssel 120 °C-on 57,3 kg/cm² nyomással 3 percig történő összepréselésével. Ezután a MEA-t beépítettem a cellába, a végszorító lemezeket 4,5 Nm nyomatékkal összezsavarozva a gázosztóként és bipoláris lemezként funkcionáló grafitlapok épségének megóvása érdekében.

A mérések megkezdése előtt a rendszert minden esetben nitrogénnel öblítettem 5 percig 333 ml/perc áramlási sebességgel, 2 bar nyomáson.

A mérések során a gázok áramlási sebessége 120 ml/perc, a nyomás 2 bar, a relatív nedvesség tartalmuk 82 % volt. A polarizációs mérések előtt a cellafeszültséget 4-5 órán át állandó 0,6 V értéken tartottam, 85±4 °C-on, amíg az áramértékek állandó lettek, a MEA-t aktiválása érdekében.

A polarizációs mérések során a cellafeszültség értéket mértem az áram függvényében. A görbéket úgy kaptam, hogy a cella terhelését lépésenként változtattam: 0 A-ról indulva 10 másodpercenkénti lépésekkel 12,5 mA/cm²-rel növeltem, és regisztráltam a feszültség változását. A mérés befejezését a 0,2 V cellafeszültség elérése jelentette. A polarizációs mérések során a cella hőmérséklete (85±4 °C volt). A méréseket mind tiszta hidrogén, mind 100 ppm CO-t tartalmazó hidrogén mint üzemanyag alkalmazásával elvégeztem.

5. Eredmények és értékelésük

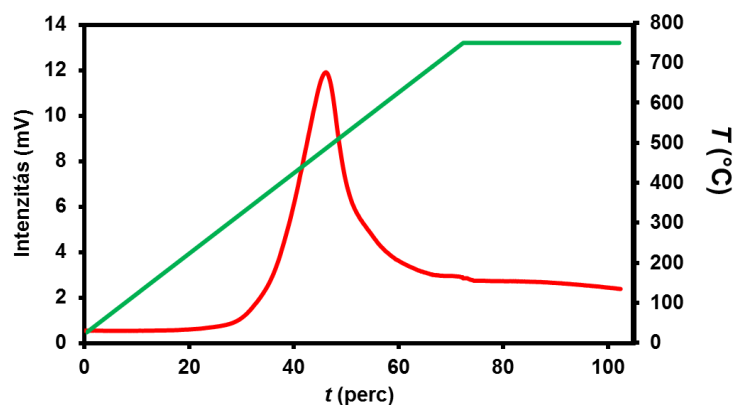
5.1. A kompozit hordozós katalizátorok fizikai jellemzése

5.1.1. A hőkezelés optimális körülményeinek meghatározása

A $\text{Ti}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_2\text{--C}$ kompozit anyagok előállításának fő kihívása a teljes molibdén beépülés elérése a TiO_2 rácsba. Az ehhez szükséges magas hőmérsékletű hőkezelés optimális hőmérsékletét hőmérséklet programozott redukciós mérésekkel, és röntgen fotoelektron spektroszkópiás kísérletek eredményei alapján határoztuk meg, az XPS berendezés mintakezelő kamrájában végzett adott hőmérsékletű és atmoszférájú hőkezelést követően.

5.1.1.1. Hőmérséklet programozott redukció

A TPR eredmények (7. ábra) azt mutatják, hogy a $\sim 220^\circ\text{C} \leq T \leq 700^\circ\text{C}$ hőmérséklet tartományban fogyott hidrogén mennyisége alig volt nagyobb, mint a $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$ redukcióhoz szükséges H_2 mennyiség.

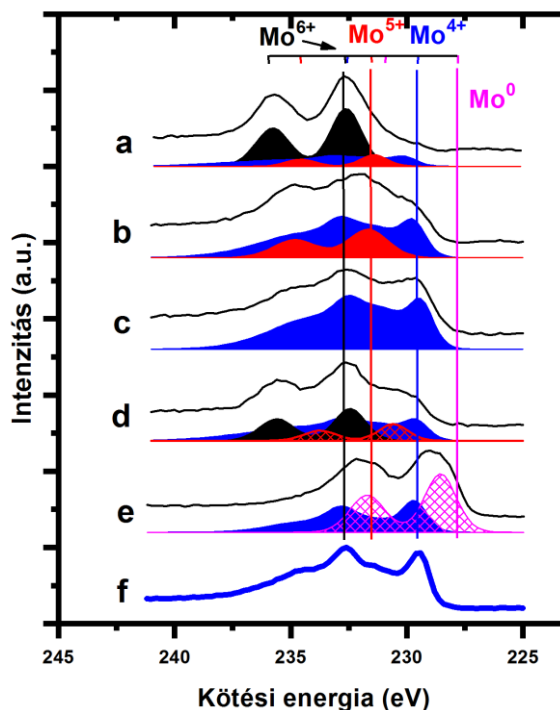


7. ábra: Az $50\text{Ti}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_2\text{--}50\text{C}$ kompozit anyag TPR görbéje (piros vonal) az alkalmazott hőprogrammal (zöld vonal)

Továbbá a H_2 fogyás nagyjából 490°C -on megfigyelt maximuma kb. 150°C -kal van alacsonyabb hőmérsékleten a kutatócsoportban korábban előállított volfrám tartalmú kompozitok redukciója során mért értékhez képest [60]. A kapott eredmények a molibdén, volfrámhoz képest könnyebb redukálhatóságára utalnak.

5.1.1.2. Röntgen fotoelektron spektroszkópia

Az XPS kísérletek eredményeit a 8. ábra mutatja be, ami a Mo 3d törzsnívó spektrumait mutatja be különböző (hő)kezelések után.



8. ábra: Az 50Ti_{0,7}Mo_{0,3}O₂–50C kompozit anyag különböző *in situ* (hő)kezelések után kapott Mo 3d XPS spektrumai. a: előzetesen hőkezelt, 600°C, 8 h Ar; b: *in-situ* hőkezelt, 550 °C, 8 h, Ar; c: *in-situ* hőkezelt 600 °C, 8 h, Ar; d: *in-situ* hőkezelt 90 perc, levegő expozíció; e: *in-situ* hőkezelt 10 perc, H₂; f: referencia MoO₃. ■: Mo⁰, ■: Mo⁴⁺, ■: Mo⁵⁺, ■: Mo⁶⁺.

A kompozit anyag készítésének befejezését jelentő, magas hőmérsékleten, inert gázban (Ar) végzett hőkezelés után a mintát levegőn tároltam. E minta (8. ábra, a görbe) Mo 3d spektrumához a Mo⁶⁺ ionos állapotra jellemző keskeny csúcspár (a két csúcs megjelenése a spin-pálya kölcsönhatás következménye) adja a fő járulékot (a 3d_{5/2} komponens kötési energiája: 232,6 eV) [95]. Ugyanakkor a spektrum aszimmetrikus a kisebb kötési energiák felé, ami jelzi az alacsonyabb oxidációs állapotú Mo ionok jelenlétét is: a spektrum modellezésével Mo⁵⁺ és Mo⁴⁺ járulékok azonosíthatók. Az irodalom szerint a Mo⁵⁺ ionos állapotot jelző csúcspár 3d_{5/2} komponense 231 eV körül várható [95]. A Mo⁴⁺ ionállapotot viszont bonyolultabb 3d spektrum jellemzi, amely egy keskenyebb és egy szélesebb spin-pálya csúcspár kombinációjából áll, a legintenzívebb járulékkal 229 és 230 eV között [96, 97], amit az irodalmon kívül a

referenciaként használt, vákuumban kezelt, kereskedelmi eredetű (Sigma-Aldrich) MoO_2 pormintáról készült spektrum (8. ábra, *f* görbe) is igazol. Az oxigéntartalom valamivel több, mint a névleges érték (még akkor is, ha a Mo teljes mértékben a +6-os oxidációs állapotban van), ami felületi oxigén feleslegre utal. Az O 1s vonalhoz tartozó legintenzívebb járulék a TiO_2 anyagokra jellemző kötési energiánál fordul elő [98], ugyanakkor a vonal alakja a magasabb kötési energiák felé aszimmetrikus, ami felületi hidroxil csoportok előfordulásával és adszorbeált víz jelenlétével függ össze, ami magyarázza a megfigyelt oxigén többletet. A Ti 2p spektrumok alapján a titán +4 oxidációs állapotban van, a minta széntartalma túlnyomórészt grafitos jellegű.

A szobahőmérsékletű szintézis eredményeként kapott (tehát a szintézis részeként hőkezelésen át nem esett) mintán az elektronspektrométer mintakezelő kamrájában *in-situ* végzett 8 órás, 550 °C-on 100 mbar Ar-ban történő hevítés után (8. ábra, *b* görbe) a Mo 3d spektrum széles és meglehetősen strukturálatlan jellegűvé alakul; a legkisebb kötési energiájú járulék a Mo^{4+} ionokhoz rendelhető 229,5 eV körüli [95].

Az ugyanezen a mintán végrehajtott *in-situ* 600 °C-on Ar-ban történő 8 órás hőkezelés (8. ábra, *c* görbe) egy olyan spektrumot eredményez, amelyben a legintenzívebb járulék még mindig a Mo^{4+} ionokra jellemző 229,4 eV-nál van. [96, 97]. Reduktív atmoszféra hiányában is tehát egyértelmű átalakulást figyelhetünk meg a Mo^{6+} oxidációs állapotból a Mo^{4+} oxidációs állapotba, ami arra utalhat, hogy a kompozitban jelen lévő szén redukálószerként hat.

További, 100 mbar H_2 -ben *in-situ* végzett 10 perces rövid redukció (8. ábra, *e* görbe) egy még kisebb kötési energiájú komponens megjelenését eredményezi 228,5 eV körül, ami – bár kissé nagyobb kötési energiánál van, mint amit a fémes Mo esetén a kapcsolódó irodalomban kaptak (228,0 eV), –fémes állapot felé történő részleges redukciót jelez [95]. Mivel a fémes molibdén nem épül be a rutil rácsba, ezért jelenléte nemkívánatos. Arra a következtetésre juthatunk, hogy – szemben a volfram tartalmú egyes oxid-szén kompozit hordozó esetével [60] - nem szükséges redukció a szintézis során. Az XPS eredmények alapján a molibdén tartalmú kompozitok előállítás során nem alkalmaztam redukciós lépést.

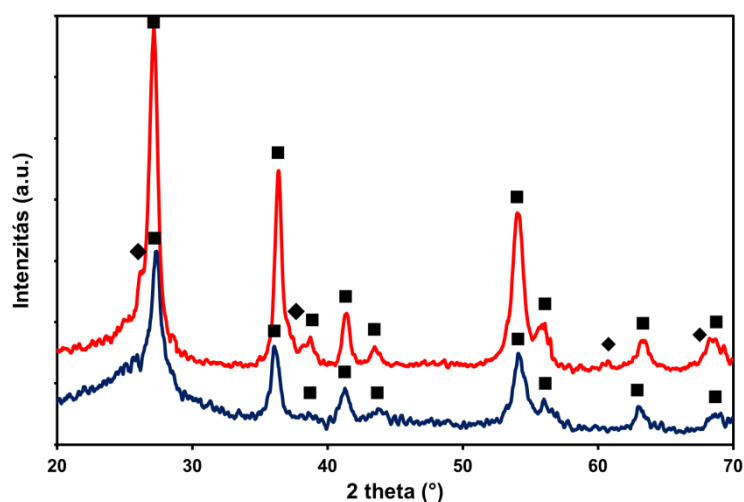
Az elektronspektrométer mintakezelő kamrájában Ar-ban hőkezelt (de nem redukált) minta (8. ábra, *c* görbe) levegővel való érintkezése (8. ábra, *d* görbe) a molibdén részleges újra-oxidációjához vezet, a +6 oxidációs állapot megjelenésével együtt, de a molibdén egy része továbbra is +4 oxidációs állapotban marad. A kutatócsoport $\text{Ti}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_2$ vegyes-oxid alapú elektrokatalizátorokkal végzett korábbi

munkáiból [60] ismert, hogy a minta levegővel való érintkezése a módosító fém a +6 oxidációs állapotba történő oxidációját eredményezi, függetlenül attól, hogy milyen mértékben van beépítve a titán-oxid rácsba. Ebből kiindulva, a $\text{Ti}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_2$ alapú rendszer esetében is feltételezhető, hogy a molibdén túlnyomórészt Mo^{6+} állapotba kerül a minta levegőn történő tárolása következtében. A Mo^{4+} jel elsősorban a rutil rácsba beépített Mo ionoktól származhat, ahol azok védettek az oxidációtól.

5.1.2. A kompozit anyagok szerkezetének röntgen-diffrakciós vizsgálata

A molibdén tartalmú kompozit anyagok előállítása során célom nagy kristályossági fokú rutil szerkezetű $\text{Ti}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_2$ előállítása volt, ugyanis a kutatócsoport korábbi munkái során, a $\text{Ti}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_2\text{--C}$ kompozit anyag előállításakor, munkatársaim megállapították, hogy rutil fázisú TiO_2 előzetes képződése szükséges a volfrám titán-dioxid rácsba történő minél nagyobb mértékű beépüléséhez [60]. $\text{Ti}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_2$ vegyes-oxid számítógépes modellezése [99] kimutatta, hogy az elemi rutil cella rácsparaméterei és térfogata jelentősen megváltozik a volfrám beépülése következtében. Azonban nem a Vegard-szabály [100] alkalmazásáról van szó (ami azt írja le, hogy az egyforma szerkezetű, közeli rácsállandójú, egymásban korlátlanul oldódó anyagok képesek elegykristályt alkotni, és abban a rácsparaméterek az összetétellel lineárisan változnak, és amit megfordítva jó közelítéssel meg lehet határozni az anyagok összetételét a röntgendiffrakcióval mért rácsparaméterek alapján). Az általam előállított anyagok esetében ez nem érvényesül, mivel a két végpont nem izomorf: a TiO_2 tetragonális, a MoO_2 pedig monoklin. Ezért azzal a közelítéssel éltünk, hogy a kation-méreték különbsége miatt tér el a két elemi cella térfogat, és a helyettesítés mértékét a mért elemi cella térfogatából következtetjük ki.

A fázisösszetételeket tömegszázalékban, a beépülések mértékét atomszázalékban adtam meg. A molibdén beépülés mértékét a kapott diffraktogramokból kb. $\pm 3\%$ hibával lehet meghatározni az illesztési pontosságból adódóan. Ezen túl pedig még jelen van a „kalibrációs” hiba is, mivel a rácsparaméter változás–beépülés összefüggést csak becsülni tudjuk.



9. ábra: Az $50\text{Ti}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_2-50\text{C}$ kompozit röntgen diffraktogramjai hőkezelés előtt (kék vonal) és után (piros vonal) ■- Rutil TiO_2 , ◆ - MoO_2

A 9. ábra az $50\text{Ti}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_2-50\text{C}$ kompozit anyag magas hőmérsékletű hőkezelése előtt és után rögzített diffraktogramjait mutatja.

Az eredmények alapján a szobahőmérsékletű szintézis végén (a magas hőmérsékletű hőkezelés előtt) kapott por minta kristályos fázisa rutil szerkezetű (9. ábra, kék vonal). A magas hőmérsékletű hőkezelést követően (9. ábra, piros vonal) is szinte teljes mértékben rutil szerkezetű a kristályos fázis. A hőkezelt anyag rácsparamétereit a 18. táblázat tartalmazza.

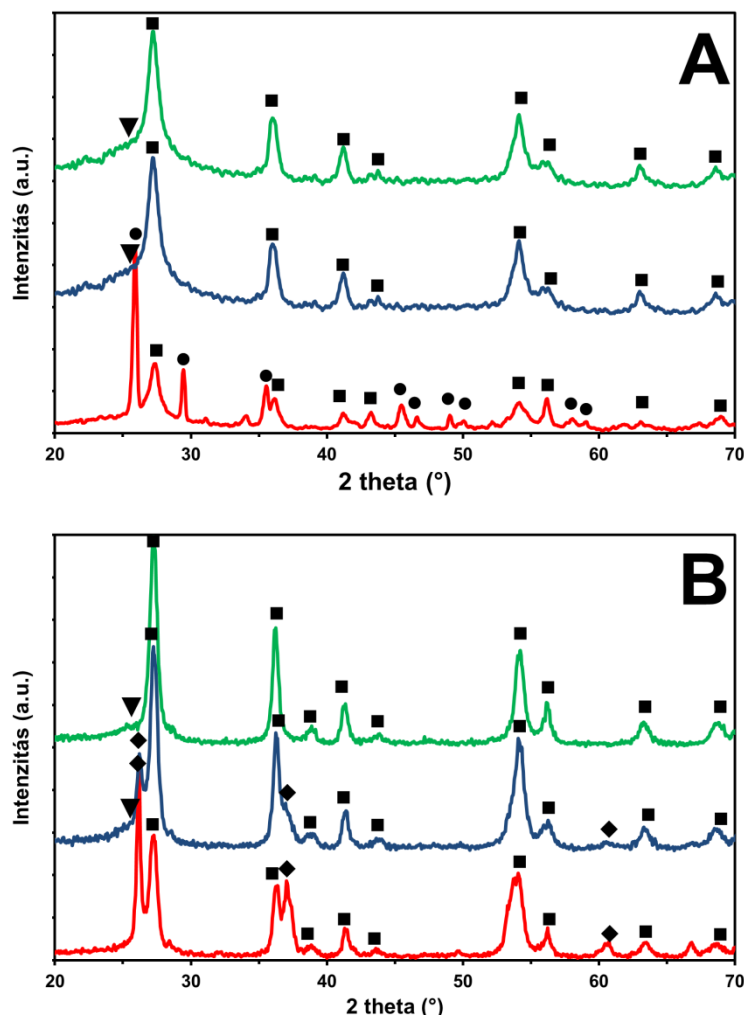
A rácsparaméterek változásai összehasonlítva módosítatlan, rutil szerkezetű TiO_2 rácsparamétereivel, az elemi cella torzulását jelzik. Ez a molibdén jelenlétére utal a kristályrácsban. A cella torzulásából levonható következtetések alapján a molibdén beépülés mértéke körülbelül 25-30 atom% a $50\text{Ti}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_2-50\text{C}$ kompozit anyag esetében. A hőkezelést követően kis mennyiségben MoO_2 is kimutatható volt.

18. táblázat: A különböző molibdén tartalmú $\text{Ti}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_2\text{-C}$ kompozit anyagok szerkezetének tulajdonságai az XRD mérések alapján

Minták	Hőkezelés nélkül (Fázis, m/m%)			Hőkezelt (Fázis, m/m%)			Rácsparaméterek (Å) ^{c)}	Mo beépülés (atom%)
	Rutil	Anatáz	MoO ₃ /MoO ₂	Rutil	Anatáz	MoO ₃ /MoO ₂		
Referencia TiO ₂	100	0	-	100	0	-	$a=4,593, c=2,959$	-
50Ti _{0,7} Mo _{0,3} O ₂ -50C	100		0/0	95	0	0/5	$a=4,670, c=2,920$	25-30
75Ti _{0,8} Mo _{0,2} O ₂ -25C	100	0	0/0	90	10	0/0	$a=4,640, c=2,935$	21
75Ti _{0,7} Mo _{0,3} O ₂ -25C	90	10	0/0	86	10	0/4	$a=4,645, c=2,932$	25
75Ti _{0,6} Mo _{0,4} O ₂ -25C	72	0	28/0	80	5	0/15	$a=4,655, c=2,928$	30

^{c)} A rutil fázis rácsparaméterei a magas hőmérsékletű hőkezelést követően;

A 10. ábra a különböző Ti:Mo aránnyal rendelkező $75\text{Ti}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_2\text{-25C}$ ($x=0,2,0,4$) kompozit minták XRD méréseinek eredményeit mutatja be a magas hőmérsékletű hőkezelés előtt (10. A ábra) és után (10 B ábra). Az eredményeket a 18. táblázatban foglaltam össze.



10. ábra: A $75\text{Ti}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_2\text{-25C}$ kompozit anyagok röntgen diffraktogramjai a magas hőmérsékletű hőkezelés előtt (A) és után (B). Zöld vonal: $\text{Ti}_{0,8}\text{Mo}_{0,2}\text{O}_2\text{-C}$; kék vonal: $\text{Ti}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}\text{O}_2\text{-C}$; piros vonal: $\text{Ti}_{0,6}\text{Mo}_{0,4}\text{O}_2\text{-C}$. ■ - rutil; ◆ - MoO_2 ; ● - MoO_3 ; ▼ – anatáz.

A szobahőmérsékletű szintézis eredményeként a minták kristályos fázisa is rutil szerkezetű (10. A ábra). A $75\text{Ti}_{0,6}\text{Mo}_{0,4}\text{O}_2\text{-25C}$ minta esetében kis mennyiségű MoO_3 is kimutatható (18. táblázat), feltételezésem szerint a minta előállítása során felhasznált nagyobb mennyiségű molibdén prekursor miatt. A másik két, kisebb névleges molibdén tartalmú minta esetében nem láthatók a MoO_3 -ra jellemző reflexiók.

A hőkezelés következtében ebben az esetben is szinte teljes mértékben rutil szerkezetet kaptam (10. B ábra), kis mennyiségű anatáz (5-10 m/m%) és MoO₂ (4-15 m/m%) mellett. A rutil rácsparamétereit a hőkezelés után a 18. táblázat tartalmazza. A rácsparaméterek ezeknek a mintáknak az esetében is megváltoztak a módosíthatatlan titán-dioxidéhoz képest. A cellák torzulásából levonható következtetések alapján a molibdén beépülés mértéke körülbelül 21-30 atom%. A MoO₂-ra jellemző diffrakciós csúcsok azt jelzik, hogy a molibdén ionok egy része a titán-oxid rácson kívül maradt, és molibdén-oxid részecskékké állt össze a kompozit hordozó felületén. Az XRD adatok szerint a szabad, azaz a be nem épült MoO₂ fázis mennyisége növekszik a minták növekvő molibdén tartalmával. Az eredményekből úgy tűnik, hogy az általam alkalmazott eljárás és körülmények között a molibdén beépülésének maximuma van.

5.1.3. A kompozit hordozós platina katalizátorok vizsgálata

A platina felvitelt követően a különböző molibdén tartalmú hordozóval készült katalizátorokat a platina részecskeméret eloszlás meghatározása céljából transzmissziós elektronmikroszkópiával, a tömbi összetétel meghatározásra energia-diszperzív röntgen analízissel, míg a felületi összetétel meghatározására XPS módszerrel vizsgáltuk

5.1.3.1. Transzmissziós elektronmikroszkópia

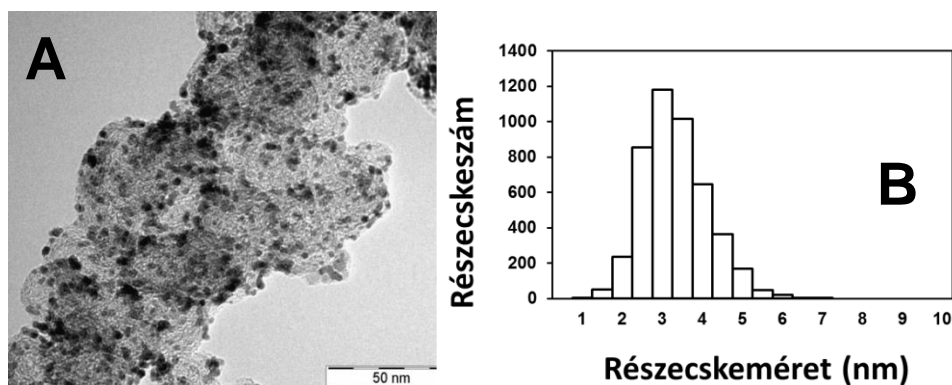
A kompozit hordozóra történő platina felvitelt követően transzmissziós elektronmikroszkópiás méréseket végeztem a saját készítésű katalizátorokon.

A 40 m/m% platina tartalmú mintáról készült TEM felvételek egyikét a 11. A ábra, a részecskeméret eloszlási görbét a 11. B ábra mutatja be.

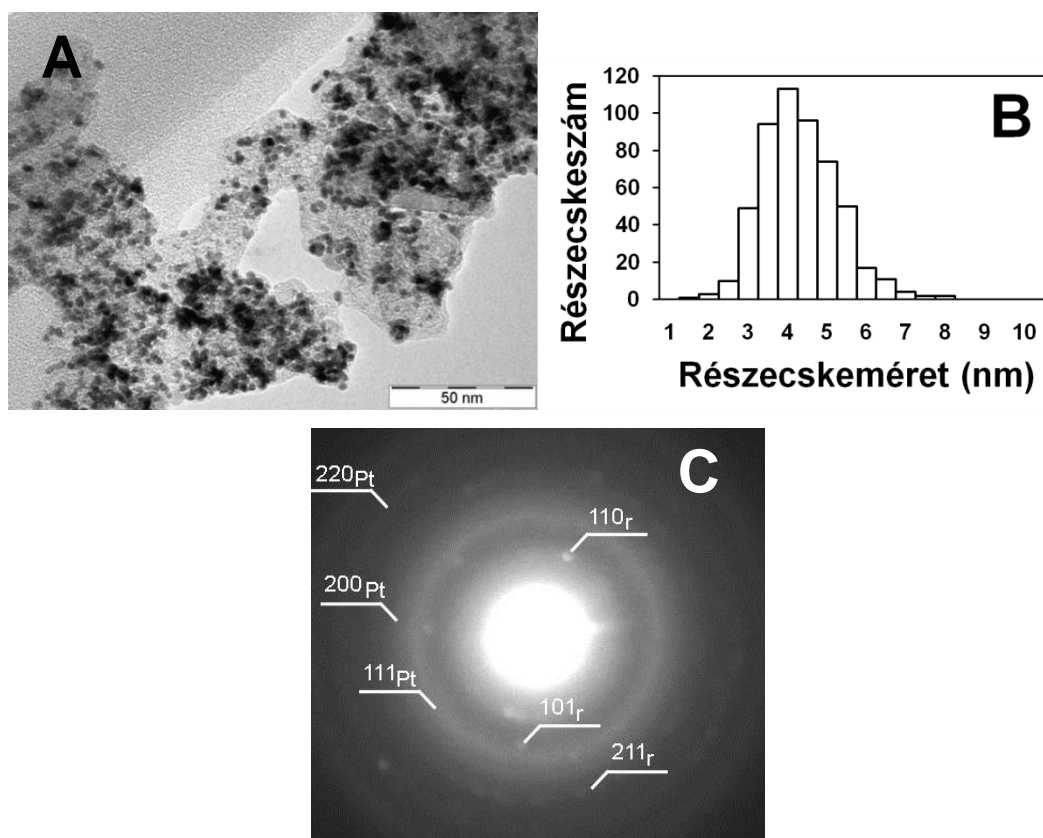
A felvételek alapján készült eloszlási görbe a platina részecskék szűk szemcseméret eloszlását mutatja, ami $3,1 \pm 0,8$ nm átlagos részecskeméretet jelent. Megállapítható, hogy a részecskék viszonylag kis méretűek, valamint az alkalmazott redukciós-kicsapásos leválasztási módszer a platina részecskék finom diszperziójához vezetett, amiből kiindulva nagy aktív felület várható. Megjegyzem, hogy a részecskeméret és a fajlagos felület között az 5. egyenlet [101] szerinti fordított arány áll fenn.

$$S_A = \frac{6000}{\rho \cdot d} \quad (5. \text{ egyenlet})$$

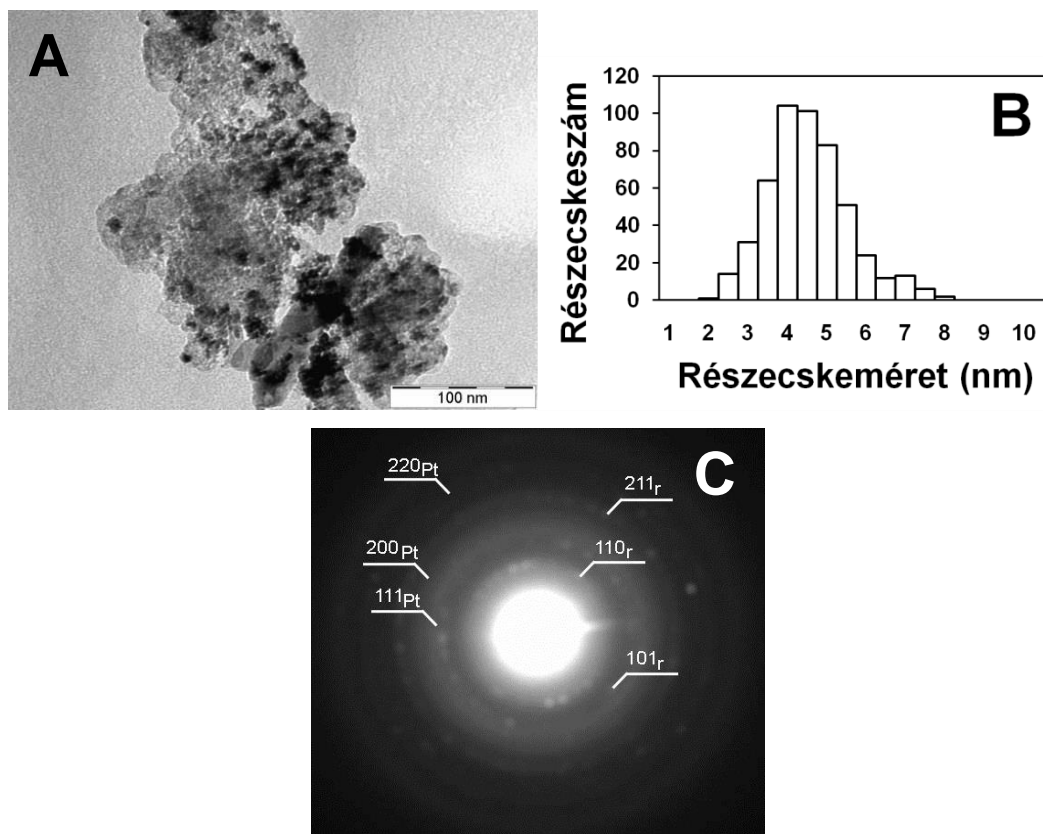
Ahol S_A a Pt fajlagos felülete m^2/g -ban, ρ a Pt sűrűsége g/cm^3 -ben ($\rho=21,45 \text{ g}/\text{cm}^3$) míg d az átlagos szemcseméret nm -ben kifejezve.



11. ábra: A 40 Pt/50Ti_{0,7}Mo_{0,3}O₂–50C elektrokatalizátor TEM felvétele (A) és platina részecskeméret eloszlási görbéje (B)



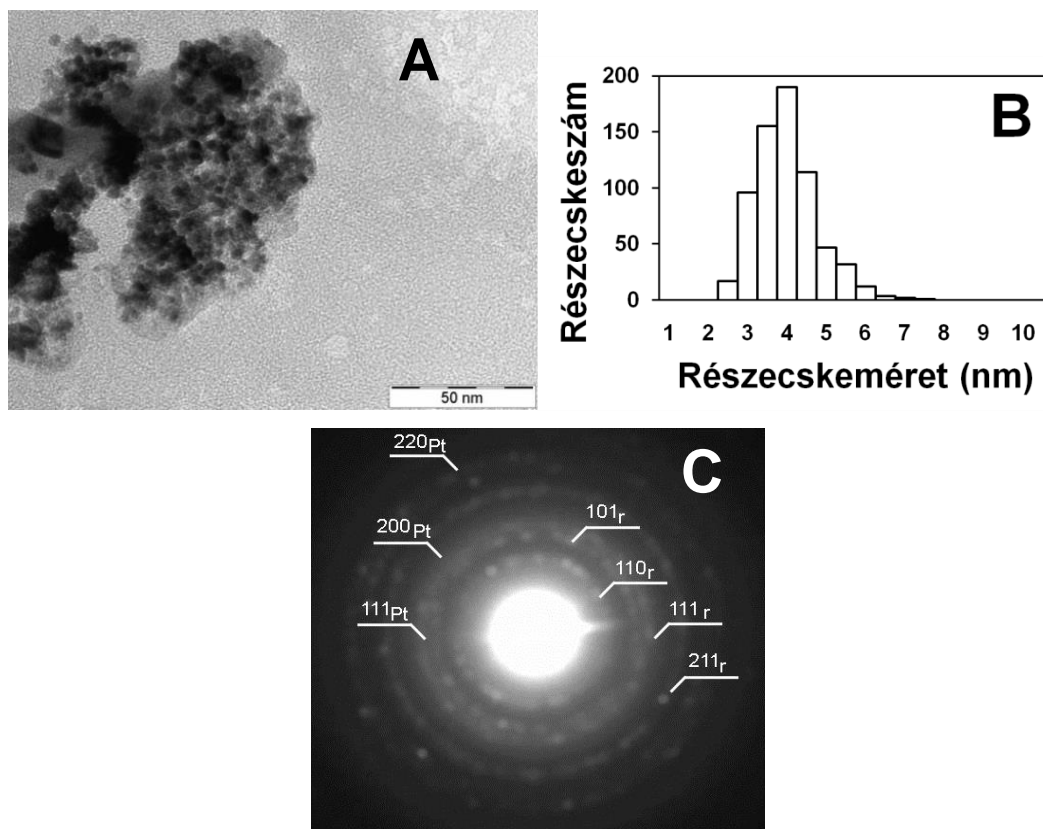
12. ábra: A 20 Pt/75Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂–25C katalizátor TEM felvétele (A), platina részecskeméret eloszlási görbéje (B), és elektrondiffrakciós képe (C). Az “r” a molibdénnel módosított rutil fázist jelöli.



13. ábra: A 20 Pt/75Ti_{0,7}Mo_{0,3}O₂–25C katalizátor TEM felvétele (A), platina részecskeméret eloszlási görbéje (B), és elektrondiffrakciós képe (C). Az “r” a molibdénnel módosított rutil fázist jelöli.

A platina felvitelt követően a különböző molibdén tartalmú hordozóval készült 20 Pt/75Ti_{1-x}Mo_xO₂–25C katalizátorokon végzett transzmissziós elektronmikroszkópiás vizsgálatok felvételei, elektrondiffrakciós képei és részecskeméret eloszlási görbéi az 12., 13. és 14. ábrán láthatók.

A platina részecskék átlagos eloszlási értékei az $x=0,2$, $0,3$ és $0,4$ névleges molibdén tartalmú minták esetében: $3,5 \pm 0,9$ nm, $3,7 \pm 1$ nm és $3,2 \pm 0,8$ nm. A kísérleti hibát figyelembe véve a hordozók molibdén tartalma gyakorlatilag nem befolyásolta az átlagos részecskeméretet és a részecskeméret eloszlást. Az 5. egyenlet alapján az átlagos részecskeméretből számított platina felület értékeket az 19. táblázatban foglaltam össze.



14. ábra: A 20 Pt/75Ti_{0,6}Mo_{0,4}O₂–25C katalizátor TEM felvétele (A), platina részecskeméret eloszlási görbéje (B), és elektrondiffrakciós képe (C). Az “r” a molibdénnel módosított rutil fázist jelöli.

19. táblázat: A katalizátorok fajlagos platina felülete

Katalizátor	Fajlagos Pt felület (m ² /g _{Pt})
40 Pt/50Ti _{0,7} Mo _{0,3} O ₂ –50C	90
20 Pt/75Ti _{0,8} Mo _{0,2} O ₂ –25C	80
20 Pt/75Ti _{0,7} Mo _{0,3} O ₂ –25C	76
20 Pt/75Ti _{0,6} Mo _{0,4} O ₂ –25C	87

Az XRD eredményekkel összhangban az elektrondiffrakciós képek (12. C, 13. C, 14. C ábrák) rutil fázis jelenlétét mutatják a mintákban. A platina kristályokhoz tartozó diffrakciós kép is megjelenik, bár jelentős átfedés van a rutilból és lapcentrált köbös platinából származó gyűrűk között (12. C, 13. C, 14. C ábrák). Ezen kívül látható, hogy a platina nanorészecskék homogén eloszlásban találhatók meg a mintában. A TEM felvételek alapján azonban nem lehet eldönteni, hogy a kompozitra levált Pt annak csak a vegyes-oxid vagy csak a szén komponensén rögzült szelektíven.

5.1.3.2. Energiadisziperzív röntgen spektroszkópiás elemzés

A 20 m/m% platinát tartalmazó elektrokatalizátorok elemösszetételét a minták különböző részeinek energiadisziperzív röntgen spektroszkópiás (Energy-dispers X-rayspectroscopy, EDX) technikával történő elemzésével kaptuk, az átlagos összetételi értékeket a 20. táblázat tartalmazza.

Az összetételi értékek szórásai kicsinek bizonyultak, jelezve, hogy a minták nagyon homogének voltak. Ami a platina tartalmat illeti, a névleges és a mért értékek jó egyezést mutatnak, megerősítve a platina nanorészecskék $\text{Ti}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_2\text{-C}$ kompozit anyagokra történő egyenletes leválasztásának sikerességét, amint azt a TEM képeken már bemutattam.

20. táblázat: A Pt tartalmú elektrokatalizátor minták összetétele EDX és XPS mérések alapján a névleges értékekkel összehasonlítva.

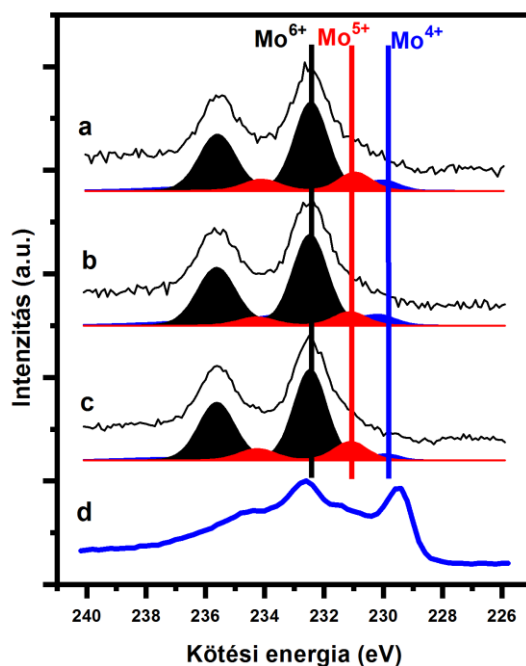
Minták	Ti/Mo (at/at) EDX	Ti/Mo (at/at) XPS	(Ti+Mo+O)/C (m/m) EDX	(Ti+Mo+O)/C (m/m) XPS	Pt (m/m%) EDX
20 Pt/75Ti _{0,8} Mo _{0,2} O ₂ -25C	84/16	77/23	69/31	55/45	20
20 Pt/75Ti _{0,7} Mo _{0,3} O ₂ -25C	78/22	74/26	66/34	59/41	22
20 Pt/75Ti _{0,6} Mo _{0,4} O ₂ -25C	75/258	63/37	65/35	57/43	19

A Ti/Mo arányokban azonban némi növekedést mutatkozott, ha a mért értékeket a névleges értékekkel összehasonlítjuk. Mint az a kísérleti leírásban olvasható, a molibdén prekursor hozzáadása után a mintákat csupán beszárítottam és magas hőmérsékletű hőkezelésnek vettem alá, ami nem vezethet molibdén veszteséghez. Azonban az ezt követő platina felvitel során alkalmazott kísérleti körülmények már eredményezhetik a Mo kioldódását. A relatív molibdén tartalom csökkenése feltételezhetően a rácsba be nem épült, kevésbé stabil molibdén részleges oldódásának következménye a platina leválasztás során.

5.1.3.3. A különböző molibdén tartalmú hordozóval készült platina katalizátorok

XPS vizsgálatai

A 20 Pt/75Ti_(1-x)Mo_xO₂-25C elektrokatalizátorok felületi összetételének vizsgálata céljából XPS méréseket végeztünk a kész katalizátor mintákon (15. ábra). A megfigyelt összetételi adatokat és az egyes elemek kémiai állapotát a 21. táblázat foglalja össze.



15. ábra: A 20 Pt/75Ti_{0.8}Mo_{0.2}O₂-25C (a), a 20 Pt/75Ti_{0.7}Mo_{0.3}O₂-25C (b), és a 20 Pt/75Ti_{0.6}Mo_{0.4}O₂-25C (c) elektrokatalizátorok, valamint a referencia MoO₃(d) Mo 3d XPS spektruma. ■: Mo⁴⁺, ■: Mo⁵⁺, ■: Mo⁶⁺.

A felületi Ti és Mo tartalom aránya mindhárom esetben elfogadhatóan megfelel a névleges összetételnek. Összevetve a tömbi összetételt bemutató az EDX eredményeket és a felületérzékeny XPS technika eredményeit, azt láthatjuk, hogy a Mo tartalom a felületen mindenképp nagyobb, mint a kompozit belsejében, ami feltehetően a rutil rácsba be nem épült Mo felületi dúsulására utalhat.

Az EDX eredményekhez és a névleges 20 m/m%Pt tartalomhoz képest az XPS adatokban lényegesen nagyobb platina koncentráció jelenik meg. Ez feltételezésem szerint a Pt jól diszpergált természetéből adódik, aminek következtében elfedi a kompozit hordozó egy részét. A platina főleg fémes állapotú, amit a valamivel 71 eV feletti Pt 4f_{7/2} kötési energia jelez. Emellett kis mennyiségű Pt²⁺ is kimutatható

(72,5 eV), ami valószínűleg a szintézis utáni levegővel való érintkezés következtében alakult ki.

A három minta Mo 3d spektruma jól illeszthető volt a Mo^{6+} , Mo^{5+} és Mo^{4+} járulékokkal, jelezve, hogy nincs fémes Mo a felületen. A 20 Pt/75Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂-25C és a 20 Pt/75Ti_{0,7}Mo_{0,3}O₂-25C minták Mo tartalmának körülbelül 20 %-a a +4-es állapotban van, míg a 20 Pt/75Ti_{0,6}Mo_{0,4}O₂-25C katalizátor esetében ez az érték körülbelül 10 %-ra csökken, míg a +6 állapotban lévő Mo mennyisége nő. A 20 Pt/75Ti_{0,6}Mo_{0,4}O₂-25C minta esetében a relatíve nagy mennyiségű erősen oxidált Mo, összhangban az XRD eredményekkel, a viszonylag jelentős mennyiségű be nem épült molibdén-oxidtól származhat.

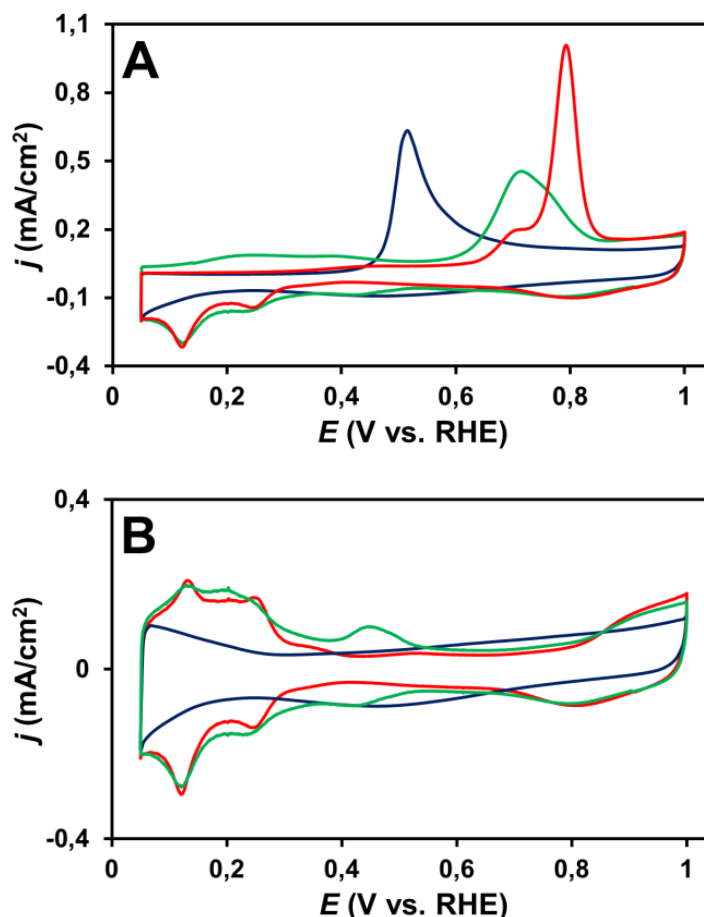
21. táblázat: A 20 Pt/75Ti_(1-x)Mo_xO₂-25C minták XPS elemzésének összefoglalása

Minta	Elem (fotoelektron csúcs, kötési energia (eV), kémiai állapot, koncentráció (atom %))														
	Pt 4f _{7/2}			Mo 3d _{5/2}			Ti 2p _{3/2}			O 1s			C 1s		
	KE	Kém. áll.	Konc.	KE	Kém. áll.	Konc.	KE	Kém. áll.	Konc.	KE	Kém. áll.	Konc.	KE	Kém. áll.	Konc.
20 Pt/ 75Ti _{0,8} Mo _{0,2} O ₂ -25C	71,1 72,6	fémes Pt ²⁺	6,5	229,9 231,1 232,4	Mo ⁴⁺ Mo ⁵⁺ Mo ⁶⁺	1,9	458,8	Ti ⁴⁺	6,5	530,2	M-ox	25,3	284,4	Grafit	59,8
20 Pt/ 75Ti _{0,7} Mo _{0,3} O ₂ -25C	71,2 72,5	fémes Pt ²⁺	6,3	230,0 231,1 232,5	Mo ⁴⁺ Mo ⁵⁺ Mo ⁶⁺	2,4	458,8	Ti ⁴⁺	6,7	530,3	M-ox	26,9	284,4	Grafit	57,7
20 Pt/ 75Ti _{0,6} Mo _{0,4} O ₂ -25C	71,1 72,5	fémes Pt ²⁺	5,8	229,9 231,1 232,5	Mo ⁴⁺ Mo ⁵⁺ Mo ⁶⁺	3,2	458,8	Ti ⁴⁺	5,5	530,2	M-ox	24,4	284,4	Grafit	61,1

M-ox: fém-oxi

5. 2. Elektrokémiai vizsgálatok

5.2.1. A kompozit hordozós platina katalizátorok szén-monoxid-tűrő viselkedése



16. ábra: A 40 Pt/50Ti_{0.7}Mo_{0.3}O₂-50C (zöld vonal), PtRu/C (kék vonal) és 40 Pt/C (piros vonal) katalizátorok ciklikus voltammogramjai (A) és Ar-öblítéses CO_{ads}-stripping voltammogramjai (B). 0,5 M H₂SO₄, 10 mV/s, 25 °C

Az 16. ábrán a 40 Pt/50Ti_{0.7}Mo_{0.3}O₂-50C, valamint a kereskedelmi forgalomban kapható, referenciaként használt 40 Pt/C és PtRu/C elektrokatalizátorok ciklikus voltammogramjai és Ar-öblítéses CO_{ads}-stripping voltammogramjai láthatók.

A 40 Pt/50Ti_{0.7}Mo_{0.3}O₂-50C és 40 Pt/C ciklikus voltammogramjain (16. A ábra) kb. 0,05 < E < 0,40 V között a katódos ágban megfigyelhetjük a hidrogén előleválaszt/adszorpciót, az anódos ágban pedig az előlevált hidrogén oxidációjához/deszorpciójához tartozó csúcsokat. Kb. 0,8 V felett pedig az oxigén

adszorpció (platina oxid kialakulás) és deszorpció (platina oxid redukciója) potenciál tartományt, amelyek jellemzői a platina tartalmú katalizátoroknak. A kétfémes platina-ruténium katalizátor és a platina katalizátor voltammogramján a hidrogén adszorpció/deszorpció szakaszban látható különbségek a Ru jelenlétét bizonyítják a katalizátor felületén. A ruténium felületén a platínával összehasonlítva, kevésbé pozitív potenciálon kezdődik az oxigén (OH) adszorpció. Ez az oka, hogy a platina-ruténium katalizátornak tüzelőanyag-elemben történő felhasználás szempontjából jobb a szén-monoxid oxidációs tulajdonsága, mint a módosítatlan platina katalizátornak.

A molibdén tartalmú kompozit hordozós mintán a platina hidrogén csúcsain kívül, kb. 0,4 és 0,55 V között látható egy redoxi csúcs pár is a voltammogramon. A szakirodalomban azok szerint, akik hordozós katalizátoron kaptak hasonló eredményeket, ebben a potenciál tartományban a platináról a vegyes-oxidra történő hidrogén átlépés, „spillover” játszódik le, aminek következtében hidrogén-molibdén-bronz, H_xMoO_3 képződik [81–102]. Azonban vannak olyan nézetek is, elsősorban a kétfémes ötvözet katalizátorokat vizsgálók közt, amelyek szerint ez a redoxi csúcs pár a felületi MoO_x ciklikus polarizáció hatására fellépő oxidációs állapot változásához rendelhető [21]. Ugyanakkor nem zárkoznak el az első lehetőségtől sem, felhívva a figyelmet arra, hogy a két vizsgált rendszer eltérő [50]. Véleményem szerint, mivel a ciklikus voltammogram katódos ágán a csúcs a hidrogén előleválási potenciál szakasznál pozitívabb potenciálon jelenik meg, nem a hidrogén „spillover” következtében kialakuló képződményről, hanem a felületi molibdén oxidációs állapot változásáról van szó.

A 40 Pt/50Ti_{0,7}Mo_{0,3}O₂–50C elektrokatalizátor CO oxidációs viselkedését összehasonlítva a referencia 40 Pt/C és PtRu/C katalizátorokéval (16. B ábra) a kompozit hordozós katalizátor Ar-öblítéses CO_{ads}-stripping voltammogramján két oxidációs áram csúcs különböztethető meg egyértelműen: a fő anódos áram csúcs 712 mV-nál, amit CO oxidációs főcsúcsnak nevez a szakirodalom; és a (két kis, átfedő csúcsból álló) CO oxidációs „előcsúcs”, kb. 200 és 400 mV között, amelyet a szakirodalomban a gyengén kötött CO oxidációjához és a felületi molibdén oxidációjához (vagy, ahogy a ciklikus voltammogramok esetén is elemeztem, a hidrogén spillover jelenséghez [81]) rendeli. Az előcsúcs megjelenése mindenképpen biztató a katalizátor potenciális CO-tűrő jellegét illetően.

Amint látható (16. B ábra), a molibdént tartalmazó mintán rögzített CO oxidációs fő csúcs pozíciója 83 mV-tal kevésbé pozitív potenciálok felé el van tolódva a

40 Pt/C katalizátoron mért értékhez képest, azaz az erősen kötött CO is kisebb túlfeszültségnél távolítható el, mint a módosítatlan szénhordozós platina katalizátorról, ami szintén a Mo tartalmú mintám megnövekedett szén-monoxid-tűrő képességét jelzi. A mérések eredményeinek összefoglalása a 22. táblázatban látható.

22. táblázat: A 40 Pt/50Ti_{0,7}Mo_{0,3}O₂–50C elektrokatalizátor elektrokémiai viselkedése Ar-öblítéses CO_{ads}-stripping voltammetriás mérés során összehasonlítva a 40 Pt/C és PtRu/C katalizátorokkal

Katalizátor	E _{CO,kezdeti} (mV) ^{a)}	E _{CO,max} (mV) ^{b)}	1. ECSA _{CO} (m ² /g _{Pt}) ^{c)}
40 Pt/C	625	795	98
PtRu/C	255	505	118
40 Pt/Ti _{0,7} Mo _{0,3} O ₂ –C	50 ^{d)}	712	67

^{a)} A CO elektrooxidáció kezdeti potenciálja

^{b)} A fő CO_{ads}-stripping csúcs helyzete

^{c)} A CO oxidációs áramokból számítottam ki, a számításkor a 40 Pt/50Ti_{0,7}Mo_{0,3}O₂–50C katalizátoron nem vettem figyelembe az „előcsúcs” területét

^{d)} Az „előcsúcs” kezdetének potenciálja

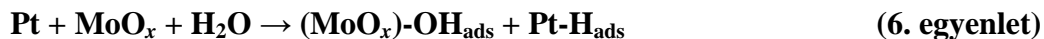
Molibdénnel módosított platina elektródon CO_{ads}-stripping voltammetriás mérések során végrehajtott differenciális elektrokémiai tömegspektrometriás (DEMS) mérések eredményeivel igazolták, hogy mindkét csúcs CO₂ fejlődéshez (azaz a CO oxidációjához) köthető, és, hogy a CO₂ képződés 0,15 V körül megkezdődik [103 84].

Az alacsony potenciálú CO oxidációs „előcsúcs”, a Ti, Ta, W és Mo szuboxidokat tartalmazó platina katalizátorokra jellemző [103, 104]

Az „előcsúcs” jelenléte a Mo tartalmú mintámon szintén a megnövekedett CO-toleranciát jelzi a módosítatlan Pt katalizátorhoz képest. Sőt, a PtRu/C-vel összehasonlítva is jobb kezdeti szén-monoxid-tűrő képességet bizonyít, mivel a CO elektrooxidációja a kompozit hordozós katalizátoron alacsonyabb potenciálon megkezdődik, mint a kétfémes katalizátoron.

Bár az a mechanizmus, amellyel a molibdén elősegíti a platinafelületen adszorbeált CO oxidációját, még nem ismert, vagy bifunkciós jellegűnek tekintik [21], vagy a ligandum (elektronikus) hatással magyarázzák [105, 106]

A bifunkciós mechanizmus elmélete szerint a kompozit hordozós katalizátorok esetében a platina nanorészecskékkal szoros kapcsolatban álló oxofil molibdén hidroxil (OH_{ads}) csoportok forrásául szolgálhat. [54, 107].



A molibdénen adszorbeált hidroxil csoportok a felelősek a molibdén tartalmú katalizátorok megnövekedett CO-tűrő képességéért alacsony elektródpotenciálon. A felületi hidroxil csoportok a CO oxidáció során reagálhatnak a szomszédos Pt-n adszorbeált CO-val így a platina aktív helyek megtisztulnak. [22].



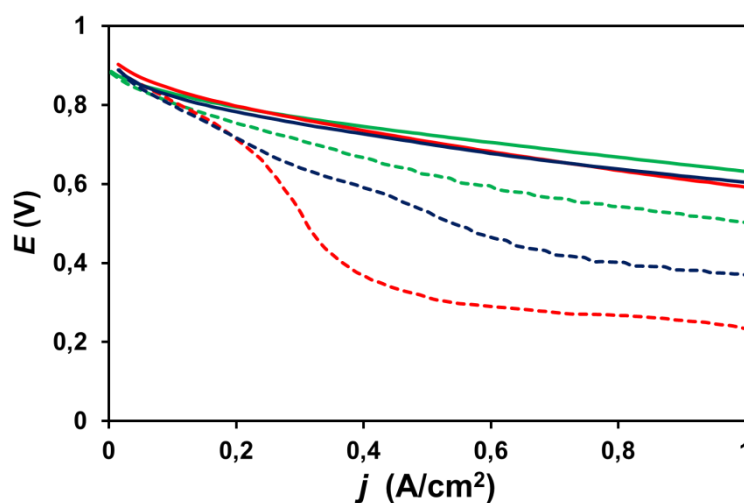
A bifunkciós mechanizmus mellett az említett (elektromos) ligandum hatás [21] a hordozó hatása az aktív fázis elektronszerkezetére, aminek eredményeként a Pt-val atomi közelségben lévő sztöchiometrikus, szubsztöchiometrikus MoO_x módosítja a Pt elektronszerkezetét, s így hatással van a rajta bekövetkező CO adszorpció/kemisorpció erősségére [105].

5.2.2. Tüzelőanyag-elem vizsgálat

A katalizátor elektrokatalitikus (hidrogén oxidációs) aktivitását és CO-tűrő képességét tüzelőanyag-elem vizsgálati berendezésben végzett mérésekkel is tanulmányoztam. E mérések során összehasonlítottam a kereskedelmi forgalomban kapható referencia 40 Pt/C és PtRu/C katalizátorokkal. Amint az a 17. ábrán látható, a tiszta H_2 mint üzemanyag alkalmazása esetén kapott polarizációs görbék gyakorlatilag megegyeznek az egyes mintáknál. A cellafeszültség értékek 1 A/cm^2 áramsűrűségnél az egyes katalizátorok esetén az 23. táblázat foglalja össze.

23. táblázat: A tüzelőanyag-elem vizsgálat során kapott cellafeszültség értékek 1 A/cm^2 áramsűrűségnél tiszta H_2 és 100 ppm CO/H_2 alkalmazásakor

Katalizátor	E (V), H_2	E (V), CO/H_2	ΔE (V)	ΔE (%)
40 Pt/C	0,6	0,23	0,37	62
PtRu/C	0,6	0,37	0,23	38
40 Pt/50Ti _{0,7} Mo _{0,3} O ₂ -50C	0,63	0,5	0,13	20



17. ábra: A 40 Pt/50Ti_{0,7}Mo_{0,3}O₂-50C (zöld vonal), 40 Pt/C (piros vonal) és PtRu/C (kék vonal) katalizátorok tüzelőanyag-elem vizsgálat során rögzített polarizációs görbéi tiszta H_2 (folytonos vonal) és 100 ppm CO/H_2 (szaggatott vonal) mint üzemanyag alkalmazása esetén.

Figyelembe véve, hogy a kompozit hordozó egy viszonylag kis elektromos vezetőképességű fázist is tartalmaz, meglepőnek tűnhet, hogy az ohmikus veszteségek lényegében megegyeznek a tiszta szén és a vegyes-oxid-szén hordozós katalizátorok esetében. A tüzelőanyag-elem irodalom ezeket a veszteségeket általában a membránon keresztüli protonvezetés, és az elektród felületéről a bipoláris lemezekre történő elektron átlépés (elektromos vezetőképesség) korlátainak tulajdonítja. Ez utóbbi kombinálja a bipoláris lemezek és a gázdifúziós rétegek anyagának vezetőképességét, valamint az elektrokatalizátor, a gázdifúziós réteg és a bipoláris lemez közötti érintkezések vezetőképességét. Tekintettel a használt szén (Black Pearls 2000) nagy fajlagos felületre ($S_{\text{BET}} = 1475 \text{ m}^2/\text{g}$), a vegyes-oxid általi teljes és egyenletes borítás nem valószínű. Így várható, hogy a kompozit hordozós elektrokatalizátorban folyamatos

szén-szén kapcsolat alakul ki, ami a módosítatlan szénéhez hasonló fajlagos vezetőképességét (2,2 S/m [108]) eredményez, amint azt az előzetes méréseink és az irodalmi példák is megerősítik [109, 110]. Ennek megfelelően a szén-szén kapcsolatok vezetőképessége határozza meg az ohmikus veszteségeket mind az elektrokatalizátor rétegben, mind az elektrokatalizátor/gázdiffúziós réteg határfelületén. Így valójában nem várható nagy különbség, függetlenül attól, hogy a kompozit- vagy a tiszta szén hordozós katalizátorokat használjuk. Továbbá Huang és munkatársai bemutatták [111] hogy egy (szénmentes, szigetelő) Pt/TiO₂ elektrokatalizátor teljesítménye egy tüzelőanyag-elemben összehasonlítható volt a kereskedelmi Pt/C teljesítményével. Ez az eredmény tovább erősíti azt a felvetést, hogy az elektrokatalizátor vezetőképességének kicsi a hatása az elem belső ellenállására.

Az 17. ábra tanúsága szerint 100 ppm CO-t tartalmazó hidrogén alkalmazása esetén az általam előállított katalizátor teljesítménye sokkal jobb, mint a kereskedelmi forgalomban kapható Pt/C katalizátoré. Tiszta H₂ üzemanyag esetében kapott cellafeszültséghez képest a veszteség 130 mV a kompozit hordozós katalizátor esetében, míg a 40 Pt/C katalizátor esetében 370 mV 1 A/cm² áramsűrűség értéknél. Hasonlóan jó eredményekről számoltak be Pt_{0,8}Mo_{0,2} ötvözet nanorészecskék [51] és Pt-M/C (M=Mo és W) elektrokatalizátorok esetében, amelyeket hangyasavas-redukciós módszerrel készítettek [18]. A szakirodalomban a legkorszerűbb CO-toleráns katalizátorként számon tartott PtRu/C referencia katalizátor is kissé alacsonyabb teljesítményt mutatott (230 mV feszültség-esés figyelhető meg 1 A/cm²-nél), mint a kompozit-hordozós katalizátor.

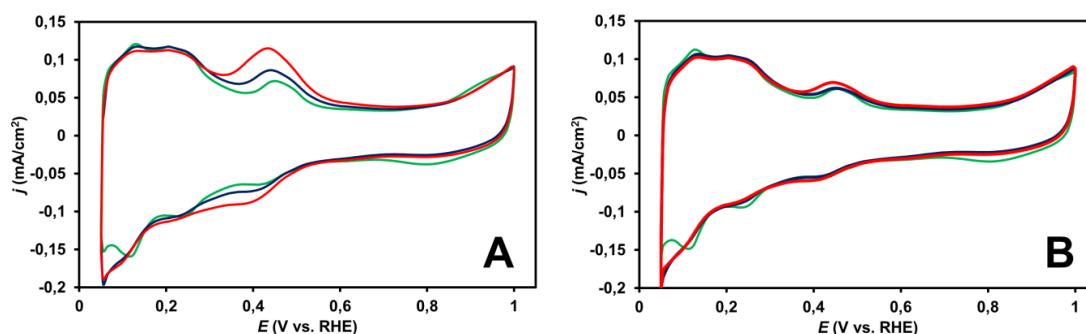
A továbbiakban a kompozit hordozóban változtattam a vegyes-oxid és az aktív szén arányát és a vegyes-oxid molibdén tartalmát (75 m/m% Ti_(1-x)Mo_xO₂– 25 m/m% C, x=0,2-0,4) és csökkentettem a katalizátor platina tartalmát (csak 20 m/m% platínát vittem fel rá). Az így előállított elektrokatalizátorok vizsgálatát mutatom be a hidrogén és CO elektrooxidációs tulajdonságok, valamint a stabilitás szempontjából.

5.2.3. A molibdén mennyiségének és a beépülés mértékének a hatása

A nem nemesfém-oxidok savas körülmények között és nagy potenciál értékeknél történő kioldódása, majd újbóli leválása a tüzelőanyag-elem köteg más komponenseiben

(például a protonvezető membránban) káros lehet a teljesítményére, ezért ellenőrizni kell a kezdeti kioldódás elleni stabilitást [112, 54, 36, 46; 51].

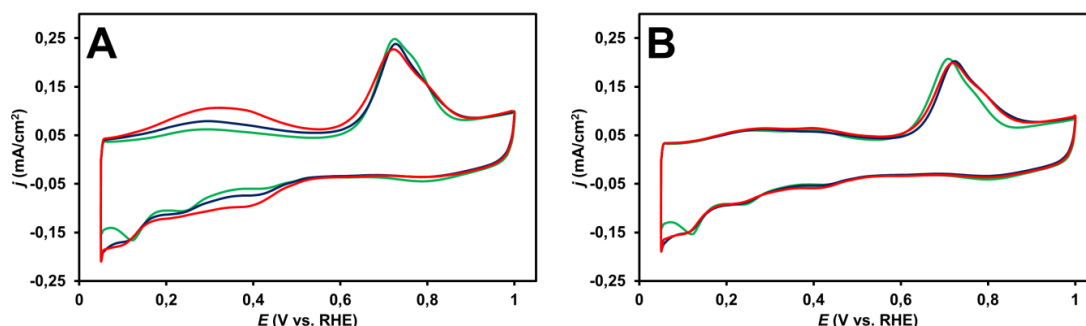
Először a $20 \text{ Pt}/75\text{Ti}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_2\text{-}25\text{C}$ katalizátorokon egy úgynevezett elő-kioldási folyamat előtt (18. A ábra) és után (18. B ábra) kapott ciklikus voltammogramokat mutatom be. Az elő-kioldási folyamat 30 ciklusos, 50 és 1000 mV között 100 mV/s polarizációs sebességgel végrehajtott ciklikus polarizációt jelentett.



18. ábra: A $20 \text{ Pt}/75\text{Ti}_{0,6}\text{Mo}_{0,4}\text{O}_2\text{-}25\text{C}$ (piros vonal), $20 \text{ Pt}/75\text{Ti}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}\text{O}_2\text{-}25\text{C}$ (kék vonal) és $20 \text{ Pt}/75\text{Ti}_{0,8}\text{Mo}_{0,2}\text{O}_2\text{-}25\text{C}$ (zöld vonal) katalizátorok ciklikus voltammogramjai az elő-kioldási folyamat előtt (A) és után (B). 0,5 M H_2SO_4 , 10 mV/s, $T=25^\circ\text{C}$.

Amint az a 18. A ábrán látható, a $\text{Ti}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_2\text{-C}$ kompozit hordozós katalizátorokon látható 380 mV és 530 mV közötti redoxi csúcspárnak az intenzitása függ a minták molibdén tartalmától, és amint az a 18. B ábrán látható, megfigyelhető a csúcs intenzitásának csökkenése az elő-kioldási folyamat következtében. Az adatokból arra lehet következtetni, hogy a szabad, be nem épült MoO_x fázisnak kicsi az ellenállása a nagy polarizációs tartományban, savas körülmények között végrehajtott több ciklusból álló ciklikus polarizáció korróziós hatásával szemben, és kioldódhat az öregítési folyamat során.

A hordozók vegyes-oxid tartalmának hatását a katalizátorok CO elektrooxidációs aktivitására Ar-öblítéses CO_{ads} -stripping voltammetriás mérésekkel vizsgáltam.



19. ábra: A 20 Pt/75Ti_{0,6}Mo_{0,4}O₂-25C (piros vonal), 20 Pt/75Ti_{0,7}Mo_{0,3}O₂-25C (kék vonal) és 20 Pt/75Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂-25C (zöld vonal) katalizátorok Ar-öblítéses CO_{ads}-stripping voltammogramjai az elő-kioldási folyamat előtt (A) és után (B). 0,5 M H₂SO₄, 10 mV/s, T=25 °C.

Az Ar-öblítéses CO_{ads}-stripping eredményei (19. ábra) azt mutatják, hogy a 20 Pt/75Ti_{1-x}Mo_xO₂-25C katalizátorokon is, akár csak a nagyobb platina tartalmú kompozit hordozós katalizátoron a CO oxidáció kezdete kevésbé pozitív potenciál értékek felé tolódott a referencia Pt/C és PtRu/C mintákon kapott értékekkel összehasonlítva.

Az elő-kioldási folyamatot követően a CO_{ads}-stripping voltammogramokon megfigyelhető, hogy az előcsúcs nagymértékben csökkent a 20 Pt/75Ti_{0,7}Mo_{0,3}O₂-25C és 20 Pt/75Ti_{0,6}Mo_{0,4}O₂-25C minták esetében (19. B ábra). Úgy tűnik, hogy az oxidációs áramsűrűség értékek ebben a potenciál tartományban a 20 Pt/75Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂-25C minta értékeinek szintjére csökkentek. Ezek a megfigyelések alátámasztják a molibdén folyamatos leoldását a felületről, és ezzel egyidejűleg a felületi Ti/Mo arány stabilizálódását. Feltételezhetjük, hogy a szabad molibdén, amely nincs beépítve a rutil rácsba, érzékenyebb lehet a ciklikus polarizációra, mint a beépített, és így eltávolítható az elő-kioldási folyamat során. Ezek a megfigyelések jó egyezést mutatnak a Hu és munkatársainak [51] a Pt_{0,8}Mo_{0,2} ötvözetéről, és a MoO_x@Pt mag-héj anód elektrokatalizátorokról kapott eredményeivel. Kimutatták [51], hogy ugyan a MoO_x maggal és viszonylag alacsony nemesfém tartalommal rendelkező MoO_x@Pt rendszer CO-tűrő képessége meghaladja a Pt_{0,8}Mo_{0,2} ötvözet katalizátorét, gyenge stabilitást mutatott a molibdén kioldódás következtében. A következtetést, miszerint az instabil, be nem épült molibdén a felelős a jó kezdeti CO toleranciáért, tovább erősítette az a tanulmány [113], amelyben a Pt/Ti₃O₅-Mo katalizátor kb. 450 mV-nál található előcsúcsát hidrogénatomok MoO_y rácsba történő interkalációs/de-interkalációs

folyamatának tulajdonítottak. A molibdén redoxi csúcshoz a katalizátor 1000 ciklusos ciklikus polarizációja utáni eltűnését, és a CO_{ads} -stripping voltammogramokon az „előcsúcs” intenzitásának csökkenését, valamint pozitívabb potenciálra történő eltolódását szintén kimutatták [113].

Ennek megfelelően kijelenthető, hogy van olyan felületi molibdén, amely megmarad az elő-kioldási folyamat ellenére, és meglehetősen stabil. Feltételezhető, hogy az oxofil módosító fém a TiO_2 -ba történő beépítésével védve van az oldódástól [114]. Az eredmények azt mutatják, hogy ez a védett molibdén döntő jelentőségű lehet a CO elektrooxidációjában, és ezáltal a platina alapú elektrokatalizátorok CO-tűrő képessége szempontjából hosszú távon.

Fontos emellett megemlíteni, hogy az elő-kioldási folyamat során tapasztalt változás (mind a minták ciklikus voltammogramjában, mind a CO_{ads} -stripping voltammogramjában) a katalizátor platinafelületének a ciklikus polarizáció indukálta átrendeződéséhez (is) köthető. Ismert jelenség, hogy ha a platina elektrokatalizátort (akár platina elektródot) széles potenciál tartományban (a hidrogén leválás és a platina-oxid kialakulásának tartománya között) hosszabb ideig polarizáljuk, az a felületi platina atomok átrendeződését, és így az adott felületre jellemző áramgörbék megváltozását okozza.

Az elő-kioldási eljárás előtt és után kapott ciklikus és CO_{ads} -stripping voltammogramokon látszik, hogy a legnagyobb beépült/be nem épült Mo aránnyal rendelkező 20 Pt/75Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂-25C minta mutatta a legjobb stabilitást ebben a potenciál tartományban. Az eredmények alapján arra a következtetésre jutottam, hogy az előállított 20 Pt/75Ti_(1-x)Mo_xO₂-25C elektrokatalizátorok kompozit hordozóinak optimális összetétele $x=0,2-0,25$ (Ti/Mo=80/20 atomarány). A 20 Pt/75Ti_(1-x)Mo_xO₂-25C és a referencia mintákon mért értékeket a 24. táblázatban foglalom össze.

24. táblázat: A 20 Pt/75Ti_(1-x)Mo_xO₂-25C elektrokatalizátorok elektrokémiai viselkedése Ar-öblítéses CO_{ads}-stripping voltammetriás mérés összehasonlítva a 20 Pt/C és PtRu/C katalizátorokkal

Minták	E _{CO,kezdeti} (mV) ^{a)}	E _{CO,max} (mV) ^{b)}	1. ECSA _{CO} (m ² /g _{Pt}) ^{c)}	2. ECSA _{CO} (m ² /g _{Pt}) ^{c, d)}	Különbség (%) ^{e)}
20 Pt/75Ti _{0,8} Mo _{0,2} O ₂ -25C	50 ^{f)}	705	73	58	21
20 Pt/75Ti _{0,7} Mo _{0,3} O ₂ -25C	50 ^{f)}	725	71	55	23
20 Pt/75Ti _{0,6} Mo _{0,4} O ₂ -25C	50 ^{f)}	715	73	56	23
PtRu/C	255	505	118	89	26
20 Pt/C	625	795	110	97	12

^{a)} A CO elektrooxidáció kezdetének potenciálja

^{b)} A második CO_{ads}-stripping mérés alapján meghatározott fő CO_{ads}-stripping csúcs helyzete

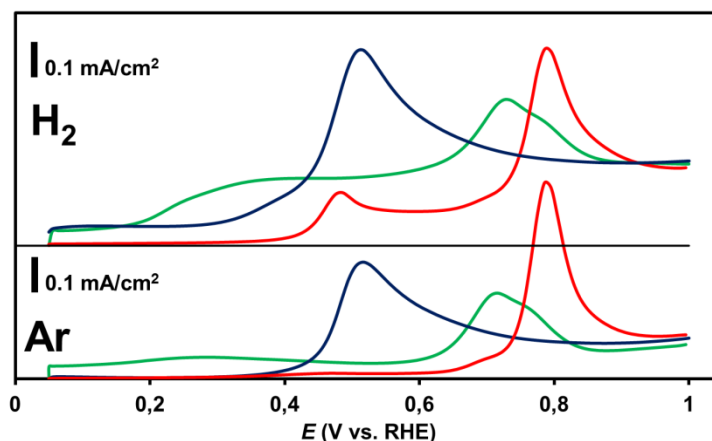
^{c)} Az 1. ECSA_{CO} és a 2. ECSA_{CO} értékeket az 1. és a 2. CO_{ads}-stripping mérésekből számítottam ki, a számításakor nem vettem figyelembe az „elő-csúcs” területét

^{d)} A 2. CO_{ads}-stripping mérés előtt sor került a 30 ciklusos elő-kioldási folyamatra 100 mV/s polarizációs sebességgel

^{e)} $\{1 - (2. \text{ECSA}_{\text{CO}} / 1. \text{ECSA}_{\text{CO}})\} \times 100\%$

^{f)} A Pt/75Ti_(1-x)Mo_xO₂-25C katalizátorokon kapott „előcsúcs” kezdetének potenciálja

A 20 Pt/75Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂–25C katalizátort az Ar-öblítéses CO_{ads}-stripping mérés mellett H₂-öblítéses CO_{ads}-stripping voltammetriás mérésben is vizsgáltam, összehasonlítva referencia 20 Pt/C és a korábban már vizsgált PtRu/C katalizátorokkal (20. ábra).



20. ábra: A 20 Pt/75Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂–25C (zöld vonal), PtRu/C (kék vonal) és 20 Pt/C (piros vonal) katalizátorok Ar- és H₂-öblítéses CO_{ads}-stripping voltammogramjainak anódos áramsűrűség görbéi. 0,5 M H₂SO₄, 10 mV/s, T=25 °C.

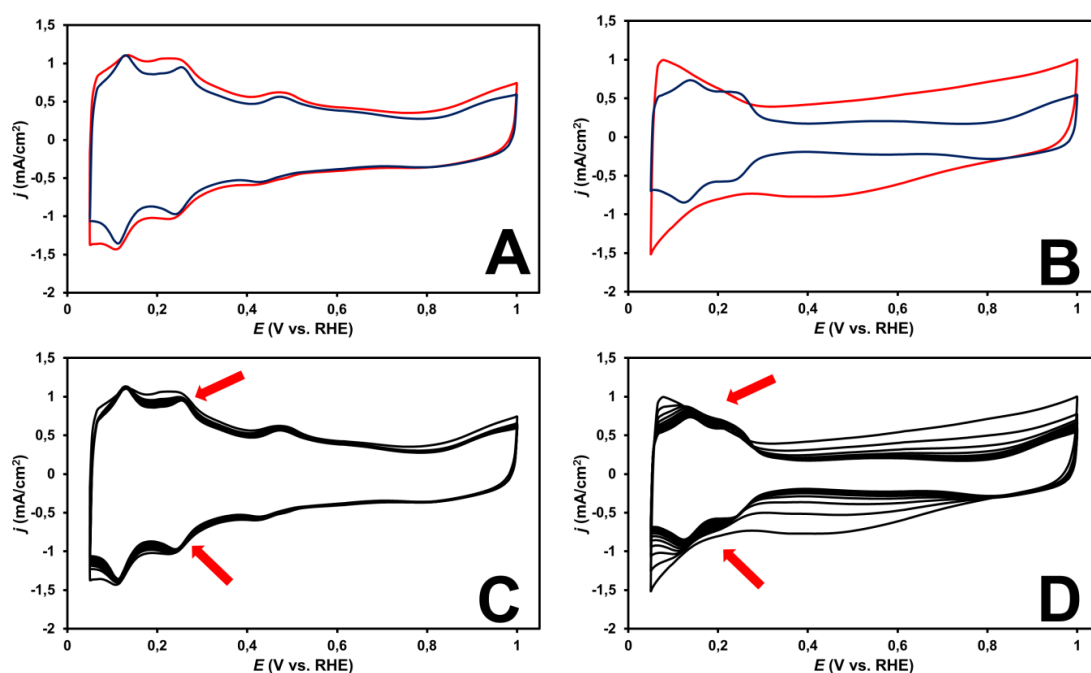
Mint azt az 4.3.2. Elektrokémiai vizsgálatok fejezetben leírtam, az Ar- és a H₂-öblítéses CO_{ads}-stripping voltammetriás kísérletek közötti különbség maga az öblítő gáz. A H₂-öblítéses CO_{ads}-stripping voltammetriás mérés segítségével arra a potenciálra lehet következtetni, amin a platinát borító CO_{ads} monorétegben lyukak kezdenek el kialakulni [37, 17]. Miután a katalitikus helyek egy részéről a CO deszorbeálódik, Pt atomok válnak elérhetővé a H₂ molekulák adszorpciójához, disszociációjához, majd elektrooxidációjához. Ez a hidrogén/CO_{ads} oxidációs áram meredek növekedését eredményezi [17, 115]. A 20 Pt/75Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂–25C katalizátoron az anódos áram kb. 200 mV-nál kezdődő növekedése azt jelenti, hogy a hidrogén oxidáció kezdetének potenciálja kevésbé pozitív potenciálok felé tolódott a 20 Pt/C és PtRu/C-hez képest (kb. 400 és 300 mV), ami szintén a kompozit hordozós katalizátor jó szén-monoxid-tűrő képességét bizonyítja.

5.2.4. A szén-monoxid toleráns katalizátorok stabilitása

A tüzelőanyag-elemekben az anód oldali katalizátorokkal szemben is fontos követelmény a megfelelő stabilitás, amit a katalizátorok hosszan tartó ciklikus polarizációjával szoktak vizsgálni ezért a következő kísérletsorozatban a polarizációs ciklusok számának a 20 Pt/75Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂-25C és a (kereskedelmi) PtRu/C felületi összetételére és katalitikus tulajdonságaira gyakorolt hatását mutatom be.

5.2.4.1. Stabilitási vizsgálat

Az 21. ábrán összehasonlítottam a 20 Pt/75Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂-25C és a PtRu/C elektrokatalizátorok ciklikus voltammogramjait egy 500 ciklusos, 50 és 1000 mV között 100 mV/s polarizációs sebességgel végrehajtott elektrokémiai stabilitási vizsgálat előtt és után.



21. ábra: A 20 Pt/75Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂-25C (A, C) és a PtRu/C (B, D) elektrokatalizátorok ciklikus voltammogramjai. (A, B) az 1. (piros vonal) és az 500. (kék vonal) ciklusai a két Ar-öblítéses CO_{ads}-stripping mérés között folytatott stabilitási vizsgálatnak. (C, D) a 10 kondicionálási ciklust követő 500 ciklusos stabilitási vizsgálat minden 50. ciklusának megjelenítése (a nyilak a ciklusok számának növekedése során megfigyelt változások irányát jelzik). 0,5 M H₂SO₄, 100 mV/s, T=25 °C.

Az előzőekben bemutatott elő-kioldási folyamat eredményeiből kiindulva, a stabilitás vizsgálatot megelőzően egy 10 polarizációs ciklusból álló „kondicionálást” hajtottam végre mindkét mintán.

Ahogy az 21. A ábrán látható, a $75\text{Ti}_{0,8}\text{Mo}_{0,2}\text{O}_2\text{-25C}$ hordozós katalizátor esetében csak viszonylag kis változás figyelhető meg a voltammogram alakjában az 500 ciklusos stabilitási vizsgálat hatására. Ez körülbelül 7 %-os elektrokémiai aktív felület ($\text{ECSA}_{\text{Hupd}}$) csökkenést jelent. Ráadásul, ahogy az az 21. C ábrán látszik, a voltammogram alakjában a legnagyobb változás az első 50 ciklus alatt történt. Ahogy azt az előzőekben írtam, a voltammogram ezen változásai magyarázhatók a be nem épült molibdén első ciklusok során történő kioldódásával, valamint a platina atomok felületi ciklizálás hatására történő átrendeződésével.

Az 21. B és 21. D ábrán a PtRu/C elektrokatalizátor ciklikus voltammogramja látható az 500 ciklusos stabilitás vizsgálat előtt és után. A 10 ciklusos kondicionálás után rögzített, az 21. B ábrán látható 1. ciklus alakja jellemző a PtRu/C katalizátorokra. Ahogy az 21. B és 21. D ábrán látszik az 500 ciklus során jelentős változás figyelhető meg a PtRu/C katalizátor voltammogramjában: a ciklizálás előrehaladtával egyre inkább a szénhordozós platina katalizátor voltammogramjára kezd el hasonlítani.

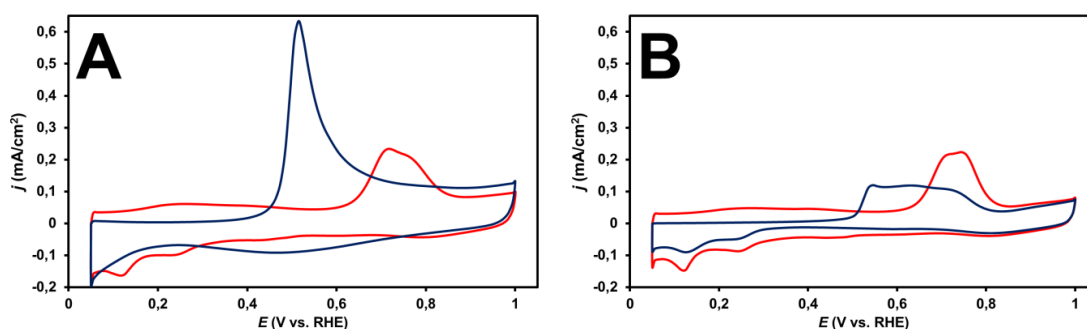
Ruténiummal módosított Pt (111) elektródok esetében bizonyították [116], hogy a Ru/Pt arány lineárisan összefüggést mutat a 350 és 600 mV közötti anódos töltés mennyiségével. A platinára leválasztott ruténium mennyiségének növelése a töltés növekedését okozza 350 mV felett [117]. Ezen eredmények alapján a Pt elektródok Ru borítottsága különböző megközelítésekkel meghatározható [118, 119]. Így, az 500 ciklusos polarizáció során tapasztalt 350 mV potenciál feletti töltés mennyiségének csökkenése, ami a ruténium-oxid kialakulásának töltése, összefügg a platina nanorészecskék ruténium borításának mértékének csökkenésével. A platinára leválasztott ruténium elektrokémiai tulajdonságainak vizsgálatakor mindenképpen figyelembe kell venni, hogy a ruténium borítás irreverzibilis oxidálódása és kioldódása az 50 és 1150 mV potenciál határok között végrehajtott 10-15 ciklikus polarizációt követően megkezdődik [120, 121]. Ráadásul a ciklikus voltammetriás mérések során alkalmazott nagyon nagy potenciál határ esetén (1500 mV) visszaállítható a kezdeti tiszta platina felület, a leválasztott ruténium kioldódása révén. Így például a PtRu/C elektrokatalizátorok szerkezetének visszafordíthatatlan károsodása elkerülése érdekében a felső potenciál határ egyes vizsgálatok esetében csak 900 mV vs RHE volt [37].

Egy hasonló 500 ciklusos stabilitási vizsgálat során, amiben 5 m/m % Pt/Ti_{0,7}W_{0,3}O₂ és kereskedelmi forgalomban kapható E-TEK PtRu/C katalizátort hasonlítottak össze Wang és munkatársai [73] hasonló eredményt kaptak. Bemutatták, hogy 50 és 1100 mV vs. RHE közötti polarizálás során a volfrám tartalmú vegyes-oxid hordozós Pt katalizátor stabilabb volt, mint a PtRu/C.

Az következő mérések három egymást követő részből álltak. Első lépésként referencia Ar-valamint H₂-öblítéses CO_{ads}-stripping voltammetriás méréseket végeztem az előzetesen csak a kondicionáláson átesett mintákon. Ezt követte az 500 polarizációs ciklusból álló stabilitás vizsgálat. Végül a katalizátorok felületének a stabilitás vizsgálat hatására bekövetkezett változásainak vizsgálata céljából megismételtem az Ar- és a H₂-öblítéses CO_{ads}-stripping voltammetriás méréseket

5.2.4.2. Ar-öblítéses CO_{ads}-stripping voltammetriás mérések a stabilitási vizsgálat előtt és után

A stabilitási vizsgálat előtt elvégzett Ar-öblítéses CO_{ads}-stripping voltammetriás mérés eredményei megegyeznek a fentebb bemutatottakkal (22. A ábra): látható, a CO elektrooxidációja a molibdén tartalmú katalizátoron 50 mV-on elkezdődik („előcsúcs”), míg a PtRu/C-n a kezdeti potenciál, 255 mV, valamint a CO_{ads} fő oxidációs csúcsának maximuma a PtRu/C katalizátor esetében kb. 515 mV-ra, míg a 20 Pt/75Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂–25C katalizátor esetében kb. 715 mV-ra esik.



22. ábra: A 20 Pt/75Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂–25C (piros vonal) és a PtRu/C (kék vonal) elektrokatalizátorok Ar-öblítéses CO_{ads}-stripping voltammogramjainak összehasonlítása az 500 ciklusos stabilitás vizsgálat előtt (A) és után (B). H₂SO₄, 10 mV/s, T=25 °C.

Amint a 22. B. ábrán látható, az 500 ciklusos stabilitás vizsgálat után a PtRu/C katalizátoron kapott CO_{ads}-stripping voltammogram alakja drasztikusan megváltozott:

az első ciklusban a friss, szénhordozós PtRu ötvözet típusú katalizátoron észlelt éles fő CO oxidációs csúcs ellaposodott, és a CO oxidáció kezdetének potenciálja kb. 100 mV-tal pozitívabb értékek felé tolódott, kb. 360 mV-ra.

A CO oxidációs csúcs alakjának hasonló megváltozását tapasztalták különböző Ru tartalmú ötvözet PtRu/C katalizátor sorozat vizsgálata során [122]. A katalizátorok előállítása során biztosították, hogy ruténium csak az ötvözetben legyen, azaz külön fázist alkotó Ru vagy Ru-oxid nem volt jelen. Kimutatták, hogy az ötvözet ruténium tartalmának növelése során a CO oxidációs csúcs először kiszélesedik kis mennyiségű ruténium hozzáadásával, majd csak azt követően kezd el élesebbé válni. Ez a tendencia egybevág Gasteiger és munkatársainak jól jellemzett tömbi PtRu ötvözetek CO oxidációs vizsgálata során kapott eredményeivel [123]. Feltételezhető, hogy az 500 ciklusos stabilitási vizsgálat során az ötvözet Ru tartalma csökkent, a Pt/Ru arány nőtt.

Azonban fontos megjegyezni, hogy nem csak a felületi Pt/Ru arány növekedése lehet az oka a CO oxidációs csúcs kiszélesedésének az ötvözet típusú katalizátorok esetében. Hasonló típusú, plató szerű CO oxidációs áram csúcsot kaptak a PtRu/C (1:1) katalizátorok esetében, ahol az aktív platina felületet egy passzív, nagyobb potenciál értékekig történő polarizálás során kialakult amorf ruténium-oxid réteg borította részlegesen [124]. Dinhet és munkatársai hasonló típusú, széles CO oxidációs áram csúcsot figyeltek meg platinában gazdag hordozó mentes PtRu katalizátoruk esetében. Amiben a PtRu ötvözet mellett jelentős mennyiségű amorf, hidroxidos ruténium-oxid (RuO_xH_y) volt megtalálható, ami gátolja az anódos oxidációs folyamatokat az aktív Pt-Ru ötvözet helyek blokkolása révén. Az irodalom szerint a felületi összetételnek az optimális Pt/Ru aránytól eltérő irányba történő változása, vagy az ötvöződés mértékének és a ruténium oxidációs állapotának változása egyaránt okai lehetnek a PtRu/C katalizátorok CO-tűrő képességének csökkenésének. Bár a stabilitási vizsgálaton átesett PtRu/C katalizátor aktivitásának csökkenésének részletes feltárása meghaladja ennek a munkának a kereteit, XPS kísérletek további részleteket tárnak fel a kérdéssel kapcsolatban (lásd lejjebb).

A 20 Pt/75Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂-25C esetében az aktív felület csak kis mértékben csökkent, és ez a katalizátor nagymértékben megtartotta a CO-tűrő képességét (22. A ábra). Az „előcsúcs” pozíciója, amely kb. 150 és 450 mV helyezkedik el, csak kissé változott meg, és az áramsűrűség értékeknek (csúcsok intenzitása) is csak kismértékű csökkenése figyelhető meg ebben a potenciál tartományban.

Az 25. táblázatban bemutatott adatok szerint az elektrokémiai felület (ECSA_{CO}) vesztesége kb. 20 % és 55 % a 20 Pt/75Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂-25C és a PtRu/C katalizátorok esetében. Az ECSA_{CO} -t az adszorbeált CO oxidációjához szükséges töltés mennyiségéből számítottam ki az Ar-öblítéses CO_{ads}-stripping voltammetriás mérésekből, az 500 ciklusos stabilitási vizsgálat előtt és után.

25. táblázat: A 20 Pt/75Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂-25C katalizátor elektrokémiaailag aktív felülete a PtRu/C katalizátorral összehasonlítva az 500 ciklusos stabilitási vizsgálat előtt és után végrehajtott Ar-öblítéses CO_{ads}-stripping voltammetriás mérések alapján

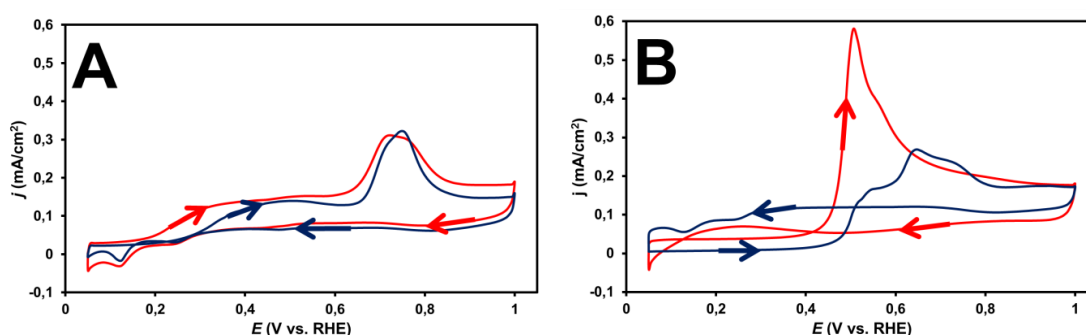
Minta	1. ECSA_{CO} ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$) ^{a)}	2. ECSA_{CO} ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$) ^{a,b)}	Csökkenés (%) ^{c)}
20 Pt/75Ti _{0,8} Mo _{0,2} O ₂ -25C	69	55	20
PtRu/C	130	58	55

a) Az 1. ECSA_{CO} és a 2. ECSA_{CO} értékeket az 1. és a 2. CO_{ads}-stripping mérés alapján számítottam, a 20 Pt/75Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂-25C mintán megjelent „előcsúcs” területét nem vettem figyelembe.

b) A 2. CO_{ads}-stripping mérés előtt végrehajtottam az 500 ciklusos stabilitási vizsgálatot

c) $[1 - (2. \text{ECSA}_{\text{CO}} / 1. \text{ECSA}_{\text{CO}})] \times 100$

5.2.4.3. H₂-öblítéses CO_{ads}-stripping voltammetriás mérés az 500 ciklusos stabilitási vizsgálat előtt és után



23. ábra: A 20 Pt/75Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂-25C (A) és a PtRu/C (B) elektrokatalizátorok H₂-öblítéses CO_{ads}-stripping voltammogramjai az 500 ciklusos stabilitás vizsgálat előtt (piros vonal) és után (kék vonal). A nyilak a polarizáció irányát jelölik. 0,5 M H₂SO₄, 10 mV/s, T=25 °C.

A 23. A és 23. B ábra a stabilitási vizsgálat előtt és után a katalizátorokon kapott H₂-öblítéses CO_{ads}-stripping voltammogramokat hasonlítja össze. Az oxidációk kezdeti potenciál értékeit és a fő elektrooxidációs csúcsok helyzetét a 26. táblázat foglalja össze.

Amint az a 23. ábrán látható, a 20 Pt/75Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂-25C katalizátor megtartotta a CO-tűrő képességét a stabilitási vizsgálat 500 ciklusa után. Ugyan megfigyelhető a CO borítás alól felszabadult helyeken adszorbeált hidrogén oxidáció kezdeti potenciáljának enyhe növekedése (150 mV-ról 200 mV-ra, 23. A ábra), ez a potenciál érték még mindig kisebb, mint a PtRu/C katalizátoron mért. A 23. B ábrán látható, hogy a referencia katalizátoron az áramerősség növekedése az 500 ciklusos stabilitási vizsgálat után csak 400 mV fölött kezdődik meg. Ez azt jelenti, hogy a Ru tartalmú katalizátor alacsony potenciálú CO/hidrogén oxidációs képessége tovább romlott az 500 ciklizálás következtében. Az Ar-öblítéses kísérlethez hasonlóan az éles, fő CO oxidációs csúcs, aminek maximum kb. 505 mV-on volt, itt is átalakult több, egymással átlapoló csúccsá. Ezek az adatok megerősítik a kompozit hordozós Pt elektrokatalizátor jobb és stabilabb CO toleráns viselkedését a referencia PtRu/C-hez képest.

26. táblázat: A 20 Pt/75Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂-25C katalizátor elektrokémiai viselkedése a PtRu/C katalizátorral összehasonlítva a H₂-öblítéses CO_{ads}-stripping voltammetriás mérések alapján

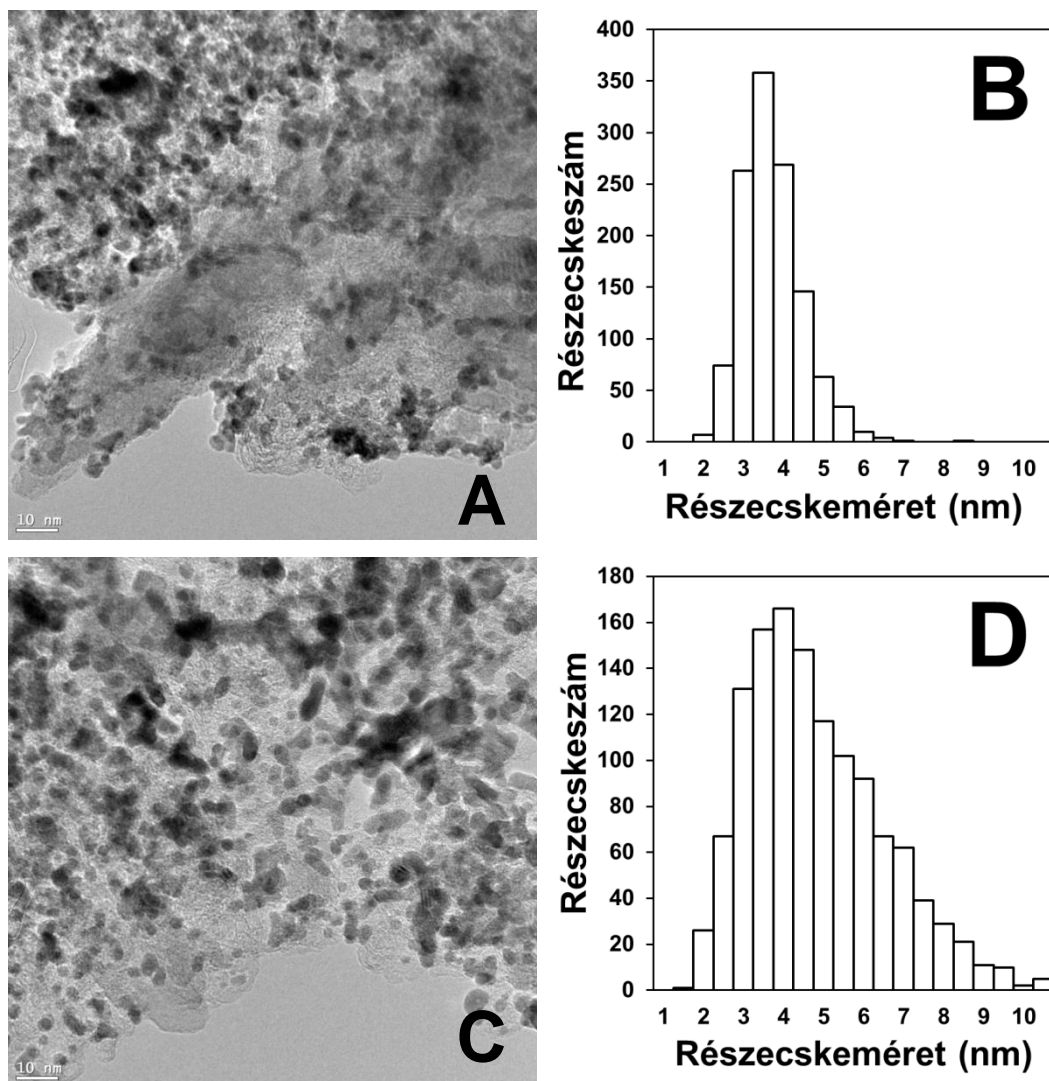
Katalizátor	1. E _{CO, kezdeti} (mV) ^{a)}	1. E _{CO, max} (mV) ^{b)}	2. E _{CO, kezdeti} (mV) ^{c)}	2. E _{CO, max} (mV) ^{d)}
20 Pt/75Ti _{0,8} Mo _{0,2} O ₂ -25C	150	725	200	745
PtRu/C	360	505	400	645

a), c) A hidrogén/CO_{ads} elektrooxidáció kezdetének potenciálja a stabilitási vizsgálat előtt és után

b), d) A fő elektrooxidációs csúcs helyzete a stabilitási vizsgálat előtt és után

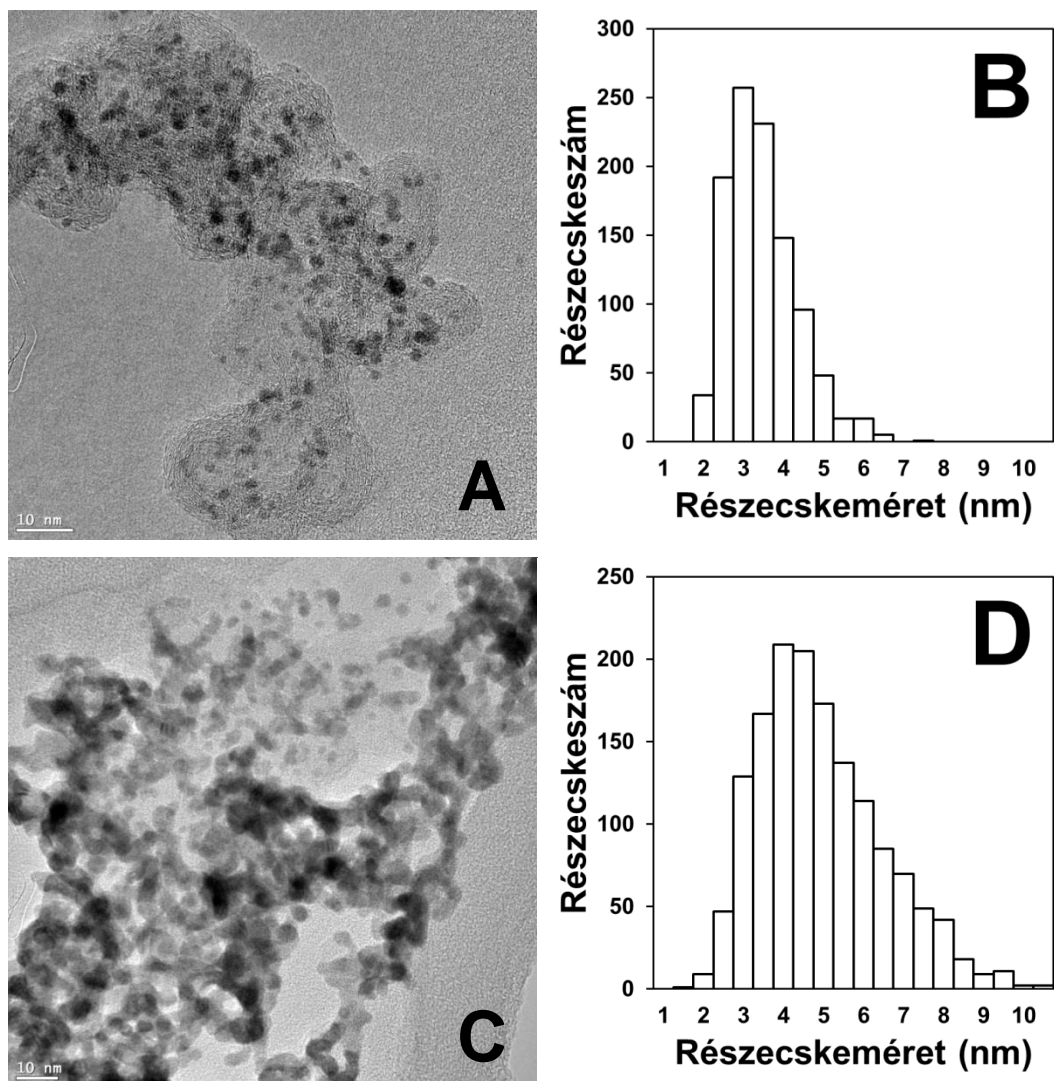
5.2.4.4. Transzmissziós elektronmikroszkópiás vizsgálatok

Az 24. ábrán és a 25. ábrán a 20 Pt/75Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂-25C és a PtRu/C katalizátorok TEM felvételei és a platina (platina-ruténium) nanorészecskék méreteloszlási görbéi láthatók a stabilitási vizsgálat 500 ciklusa előtt és után.



24. ábra: A 20 Pt/75Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂–25C elektrokatalizátor TEM felvételei (A, C) és Pt részecskeméret eloszlási görbéi (B, D) a stabilitási vizsgálat előtt és után.

A Pt(PtRu) részecskék egyenletes eloszlását, amely $3,0 \pm 0,8$ nm és $2,7 \pm 0,9$ nm átlagos részecskeméretet jelent a 20 Pt/75Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂–25C (24. A ábra) és a PtRu/C (25. A ábra) katalizátor esetében, TEM felvételek készítésével és elemzésével igazoltam. Mind a 20 Pt/75Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂–25C, mind a PtRu/C katalizátor esetében a részecskeméret kismértékű ($4,2 \pm 1,9$ nm-re illetve $4,2 \pm 1,6$ nm-re történő) növekedését figyeltem meg a stabilitási vizsgálati után (24. B és 25. B ábra). Az 500 polarizációs ciklussal végzett stabilitási vizsgálat során mindkét minta átlagos katalizátor részecskemérete csak kis, de hasonló mértékben módosult. Az eredmények alapján arra a következtetésre jutottam, hogy nem a Pt nanorészecskék szinterelődése és agglomerációja az oka a PtRu/C katalizátor stabilitási vizsgálat utáni jelentős aktivitás vesztésének.



25. ábra: A PtRu/C elektrokatalizátor TEM felvételei (A, C) és Pt részecskeméret eloszlási görbéi (B, D) a stabilitási vizsgálat előtt és után

5.2.4.5. Röntgen fotoelektron spektroszkópiás vizsgálatok

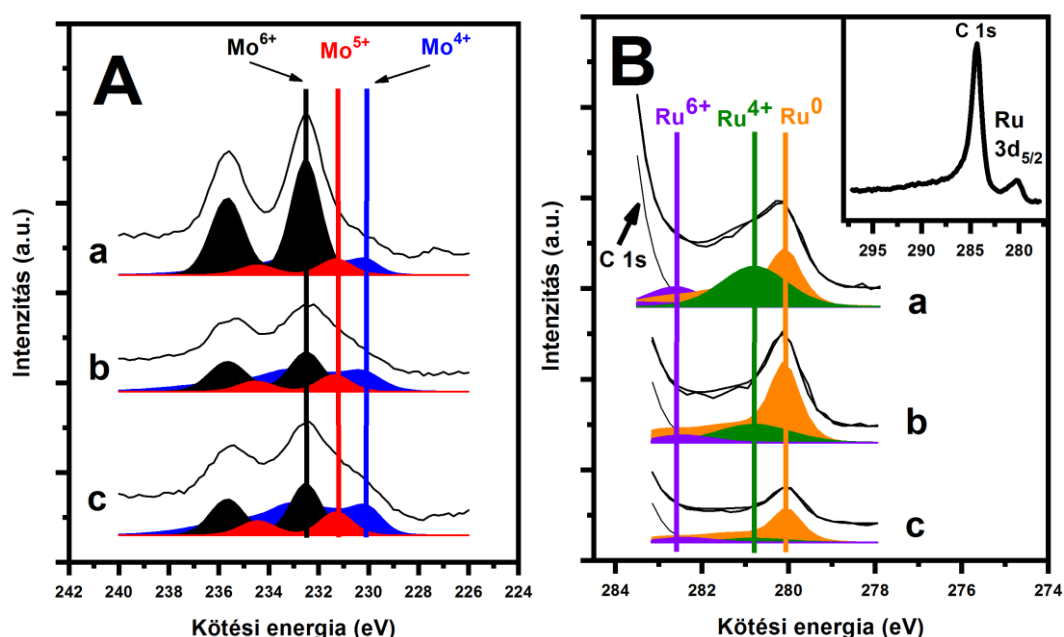
Az elektrokémiai vizsgálatok eredményei lényegesen eltérő öregedési tulajdonságokat mutattak a 20 Pt/75Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂-25C és a PtRu/C katalizátorok esetében. Annak érdekében, hogy ezeket a megfigyeléseket a felületi összetételhez és az elektronszerkezethez köthessem, XPS méréseket végeztem mindkét katalizátoron, mind a kezdeti állapotukban, mind az elektrokémiai kondicionálást, valamint a stabilitási vizsgálatot követően.

A mintaelőkészítés menete ebben az esetben eltért a 4. 3. 1. 2. Fejezetben ismertetettől. A katalizátorokat, mivel elektrokémiai mérésekkel egybekötött vizsgálatokról van szó, egy üvegszén lapra ($A=1,3 \text{ cm}^2$) vittem fel, ugyanis a standard XPS mintatartót az alapelektrolitként használt 0,5 M-os H₂SO₄ roncsolta volna. Ez

szolgált mind az XPS mérések során mintatartóként, mind az elektrokémiai mérések során munkaelektrodként. A katalizátorokból az elektrokémiai mérésekhez használt szuszpenzióhoz hasonlót készítettem, azzal a különbséggel, hogy nem adtam hozzá Nafion® diszperziót (a folyadék fázis víz és izopropanol volt 4:1 térfogatarányban). Ennek oka, hogy a tinta megszáradását követően a katalizátorok felületét beborító kopolimer – ami egyébként szükséges az elektrokémiai mérések során, mivel megakadályozza a katalizátor lepergését az elektródról – túlságosan elnyomta volna a kompozit hordozótól származó jeleket. Az üvegszén darabot egy vékony arany dróthoz rögzítve helyeztem az elektrokémiai mérőcellába. A mérést követően a levegőből történő szennyezés és a nem kívánt oxidáció elkerülése érdekében a mintákat víz alatt vittem a spektrométerhez, azonban a levegővel való rövid idejű érintkezésük elkerülhetetlen volt.

Ez a technikai megoldás lehetővé tette, hogy az XPS módszerrel azt a mintát vizsgálhassam, amelyet előzőleg elektródként ciklikus polarizációval fokozott igénybevételnek tettem ki.

Az eredményeket a 26. ábrán, valamint a 27. és 28. táblázatban foglaltam össze. A 26. ábrán látható Mo 3d és Ru 3d spektrumokat a Pt 4f integrált intenzitására normáltuk, így a relatív intenzitás változások a Mo/Pt és a Ru/Pt arány változását tükrözik.



26. ábra: A Pt/75Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂-25C és a PtRu/C elektrokatalizátorok Mo 3d (A) és Ru 3d (B) spektrumai a kiindulási állapotban (a), a kondicionálás után (b) és a stabilitási

vizsgálat után (c). A spektrumokat a Pt 4f integrált intenzitására normáltuk. A B ábra jobb felső sarkában: részleges átfedés a C 1s csúcs és a Ru 3d régió között. Ennek az átfedésnek köszönhetően csak a Ru 3d_{5/2} komponens látható, a C1s csúcs alacsony kötési energiájú farokrészával együtt. ■: Mo⁴⁺, ■: Mo⁵⁺, ■: Mo⁶⁺, ■: Ru⁰, ■: Ru⁴⁺, ■: Ru⁶⁺.

A kapott adatok alapján a 20 Pt/75Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂-25C elektrokatalizátor esetén a platina tartalom nagyrészt fémes, minimális Pt²⁺ és Pt⁴⁺járával. A 27. és 28. táblázat adatai azt mutatják, hogy a kondicionálás a molibdén tartalom enyhe csökkenését eredményezi, amit a Mo⁶⁺ alacsonyabb oxidációs állapotokra történő redukciója kísér a 26. A ábra tanúsága alapján. A relatív molibdén tartalom, vagy a komponensek kémiai állapotai lényegében változatlanok a hosszabb idejű ciklikus polarizálás után. A Ti teljes egészében oxidált állapotban maradt az elektrokémiai kezelése során.

A PtRu/C elektrokatalizátor esetében a kiindulási összetétel közel van a névleges értékekhez: tömegszázalékban kifejezve az XPS 11 % Ru és 27 % Pt jelenlétét mutatta. Amint az a 26. B ábrán látható, a Ru részben fémes (3d_{5/2} csúcs 280,1 eV-nál), de egy erős Ru⁴⁺ (RuO₂, 280,8 eV [125]) és egy gyengébb Ru⁶⁺ (valószínűleg víztartalmú RuO₂, 282,6 eV [125]) járuléka szintén megfigyelhető. A katalizátor kondicionálása a Ru nagymértékű redukcióját eredményezte, míg a Ru teljes mennyisége csak kis mértékben változott. Ugyanakkor a hosszabb idejű ciklikus polarizálás a Ru tartalom nagyon jelentős csökkenéséhez vezetett. A fennmaradó Ru szinte teljesen fémes állapotú, bár kis mennyiségű oxidált Ru még kimutatható. A Pt tartalom nagyrészt fémes maradt.

Az 27. táblázat foglalja össze mindkét elektrokatalizátor felületi összetételének változásait a kezdeti kondicionálás után megfigyelt és az 500 ciklusos mérés után. Az 28. táblázatban láthatjuk a platina és az oxofil módosító, valamint a vegyes-oxid kompozit hordozós minta esetében, a titán atomarányát.

27. táblázat: A Pt/75Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂–25C és a PtRu/C minták XPS elemzésének összefoglalója.

Minta	Elem (fotoelektron csúcs, kötési energia (eV), kémiai állapot, koncentráció (atom%))														
	Pt 4f _{7/2}			Mo vagy Ru 3d _{5/2}			Ti 2p _{3/2}			O 1s			C 1s		
	KE	Kém. áll.	Konc.	KE	Kém. áll.	Konc.	KE	Kém. áll.	Konc.	KE	Kém. áll.	Konc.	KE	Kém. áll.	Konc.
20 Pt/ 75Ti _{0,8} Mo _{0,2} O ₂ –25C kiindulási állapot	71,3 72,5 74,4	fém Pt ²⁺ Pt ⁴⁺	3,9	230,0 231,3 232,5	Mo ⁴⁺ Mo ⁵⁺ Mo ⁶⁺	1,3	458,8	Ti ⁴⁺	4,2	530,2 531,8 533,1	M-ox -OH víz	22,2	284,4	Grafit	68,4
20 Pt/ 75Ti _{0,8} Mo _{0,2} O ₂ –25C kondicionálás után	71,0 72,5	fém Pt ²⁺	4,0	230,1 231,4 232,5	Mo ⁴⁺ Mo ⁵⁺ Mo ⁶⁺	1,0	458,9	Ti ⁴⁺	4,6	530,3 531,8 533,0	M-ox -OH víz	22,1	284,4	Grafit	68,3
20 Pt/ 75Ti _{0,8} Mo _{0,2} O ₂ –25C stabilitási vizsgálat után	71,1 72,5	fém Pt ²⁺	3,3	230,0 231,3 232,5	Mo ⁴⁺ Mo ⁵⁺ Mo ⁶⁺	1,0	458,8	Ti ⁴⁺	5,0	530,3 532,0 533,2	M-ox -OH víz	20,8	284,4	Grafit	69,9
PtRu/C kiindulási állapot	71,3 72,8	fém Pt ²⁺	2,7	280,1 280,8 282,6	fém Ru ⁴⁺ Ru ⁶⁺	2,0	-	-	-	530,3 531,6 533,3	M-ox -OH víz	7,7	284,4	Grafit	87,6
PtRu/C kondicionálás után	71,3	fém	2,4	280,1 280,8 282,3		1,7	-	-	-	531,5 533,0	-OH víz	9,2	284,4	Grafit	86,8
PtRu/C stabilitási vizsgálat után	71,3	fém	3,5	280,0 280,8 282,4	fém Ru ⁴⁺ Ru ⁶⁺	0,9	-	-	-	531,6 533,1	-OH víz	6,3	284,4	Grafit	89,3

M-ox: fém-oxid

28. táblázat: A20 Pt/75Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂–25C és a PtRu/C elektrokatalizátorok különböző elektrokémiai mérések hatására bekövetkező felületi összetétel változásai

Minta és kezelés	Mo/Ti ^{a)}	Mo/Pt	Ru/Pt ^{b)}
20 Pt/75Ti _{0,8} Mo _{0,2} O ₂ –25C kezdeti állapot	1:3,3	1:3,0	-
10 ciklus	1,4,6	1:4,0	-
500 ciklus	1:5,0	1:3,3	-
PtRu/C kezdeti állapot	-	-	1:1,3
10 ciklus	-	-	1:1,4
500 ciklus	-	-	1:4,0

^{a)} Névleges Mo/Ti= 1:4

^{b)} Névleges Ru/Pt= 1:1,03

A 20 Pt/75Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂–25C kompozit hordozós rendszer esetében az elektrokémiai mérések során bekövetkező legnyilvánvalóbb változás a molibdén tartalom enyhe csökkenése volt mind a Ti, mind a Pt tartalomhoz viszonyítva. Ez többnyire a kondicionálási szakaszban történt. Amint azt korábban az elektrokémiai eredményekkel kapcsolatban említettem, nem túl meglepő, hogy a TiO₂ rutil rács által nem stabilizált molibdén főleg az első néhány ciklizálás során kioldódik. A gyakorlatilag elhanyagolható összetétel változás magyarázata lehet a kompozit hordozós katalizátor stabil elektrokatalitikus teljesítményének.

A PtRu/C elektrokatalizátor esetében a kondicionálás csak enyhén módosította a Ru/Pt arányt, a Ru tartalom csaknem teljesen fémessé vált. A hosszabb idejű ciklizáció során nagyon jelentős Ru kioldódást figyeltem meg, míg az elektródban maradt Ru túlnyomórészt fémes maradt. A Ru főként fémes jellege a kondicionálást követően azt sugallja, hogy a CO-toleranciával kapcsolatos elektrokatalitikus viselkedést a Pt-Ru szilárd oldat felületi rétegeiben elhelyezkedő fémes Ru határozza meg. Mindazonáltal, amint azt a szakirodalom [117-119] már leírta, a Ru-oxid oldódási potenciálját meghaladó ciklikus polarizáció során a Ru részben kioldódik, és az elektrokémiai viselkedés megfelel a platinában gazdag Pt-Ru szilárd oldaténak. Mivel a ruténium fokozatosan kioldódik, a hidrogén adszorpció/deszorpció ruténiummal hígított platina felületen történik, a voltammogramok fokozatosan hasonlítani kezdenek a tiszta platinához. A felületi rétegben maradt Ru még biztosít némi CO-toleranciát

Érdemes megjegyezni, hogy az XPS adatai egyértelműen igazolják, hogy a stabilitási vizsgálat során a rendszer Ru tartalma csökken, és a megmaradó Ru szorosan kapcsolódik a platinához. Nem találtam jelentős mennyiségű RuO_x -t a használt elektrokatalizátorban, így a ruténium platina részecskéktől független újraleválása valószínűleg elhanyagolható. Az alkalmazott kísérleti körülmények között a kioldódott Ru leválása a Pt nanorészecskékre sem valószínű. Végezetül, az XPS adatok megerősítik, hogy a PtRu/C-katalizátor elektrokatalitikus teljesítményének csökkenése főként összetételbeli változásoknak köszönhető.

5.2.3. A szén-monoxid oxidációs „előcsúcs” és a molibdén oxidációs csúcs

A ko-katalitikusan aktív molibdén ionállapotának azonosítása nehéz feladat, mivel a molibdén-oxidok általában vegyes vegyértékű oxidokban (MoO_x) léteznek [57]. A korábban bemutatott ciklikus voltammogramokon (16. ábra) látható, 0,4 és 0,55 V közötti oxidációs csúcs biztosan a Mo jelenlétéhez köthetők, de ahogy már korábban is írtam, a kapcsolódó szakirodalomban nincs egyetértés, hogy ez a hidrogén interkalációját/de-interkalációját (hidrogén-molibdén-bronz képződés), vagy a molibdén oxidációs állapot változását jelzi. A Mo Pourbaix diagramja azonban ez utóbbi jelenséget valószínűsíti, azaz, hogy ez a redoxi folyamat a $\text{Mo}^{4+} \leftrightarrow \text{Mo}^{6+}$ párhoz köthető [22]. A PtMo/C katalizátorok Mo K élének in situ röntgen-abszorpciós spektroszkópiás (XAS) vizsgálata alapján Mukerjee és munkatársai bizonyították [50], hogy 0,0 V-hoz közeli kis potenciálokon a molibdén Mo^{5+} oxidációs állapotban van jelen, $(\text{MoO}_x)\text{-OH}_{\text{ads}}$ jellegű hidratált oxid formájában. A 0,0 és 0,54 V közötti bekövetkező $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{6+}$ oxidációs állapot változás közvetlen spektroszkópiai bizonyítása megerősítette az elektrokémiai eredményeket [50, 51]. Arról is megoszlanak a vélemények, hogy az alacsony oxidációs állapotban található Mo vagy a hidrogén-molibdén-bronz az aktív species a CO elektrooxidációjában. Feltételezik, hogy a $(\text{MoO}_x)\text{-OH}_{\text{ads}}$ [50; 23; 22; 18], illetve a hidrogén-molibdén-bronz (H_xMoO_3) [126, 127] hidroxil felületi csoportjai reagálnak az adszorbeált CO-val. A hidrogén-molibdén-bronzokban a Mo oxidációs állapota +5 és +6.

Úgy vélik, hogy a molibdén atomokkal szomszédos platina atomokon adszorbeált CO könnyen reagál a molibdén felületi hidroxil csoportjaival CO_2

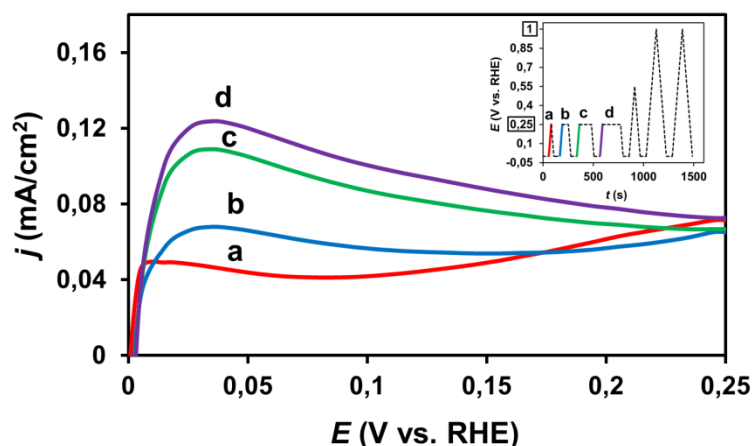
képződést eredményezve, 0,25 V-nál kisebb potenciálokon, megtisztítva így az aktív platina helyek egy részét az azt lemérgező CO-tól [23, 57; 128] Ezt követően a Mo^{x+} -on létrejött oxigén vakancia a víz heterolitikus disszociatív adszorpciójához és így a $(\text{MoO}_x)\text{-OH}_{\text{ads}}$ regenerálódásához vezet [23]. Tehát a molibdén tartalmú katalizátorok egyedülálló, kis potenciálokon ($< 0,2$ V) mutatott tulajdonságai a felületi molibdén oxidációs állapotától, spontán H_2O disszociációs képességétől és reaktív OH csoportjaitól függenek. Papakonstantinou és munkatársai [23] felvetették, hogy a 0,2 V-nál nagyobb potenciálnál a Mo^{x+} átlagos oxidációs állapota nagyobb, mint +5, ami a felületi molibdén deaktiválódásához vezet a CO oxidációs reakcióban feltehetően a sztöchiometrikus MoO_3 képződésének következtében. Azonban, katódos polarizációban elért redukció a $(\text{MoO}_x)\text{-OH}_{\text{ads}}$ helyreállítását eredményezi a platina felületén.

Az alábbiakban bemutatott elektrokémiai kísérleteket úgy terveztem, hogy a CO oxidációban reaktív molibdén oxidációs állapotát igazolni tudjam. Ezen mérések során, noha a korábbi eredmények alapján a Ti/Mo=80/20 arányú kompozittal készült katalizátor bizonyult stabilabbnak, a legnagyobb névleges molibdén tartalommal rendelkező mintát vizsgáltam, mivel ezen minta esetében látványosabb az „előcsúcs” jelensége.

A mérések előtt ebben az esetben is alkalmaztam 10 ciklusos kondicionálást, majd különböző, módosított potenciálprogramokkal Ar-öblítéses CO_{ads} -stripping voltammetriás méréseket végeztem.

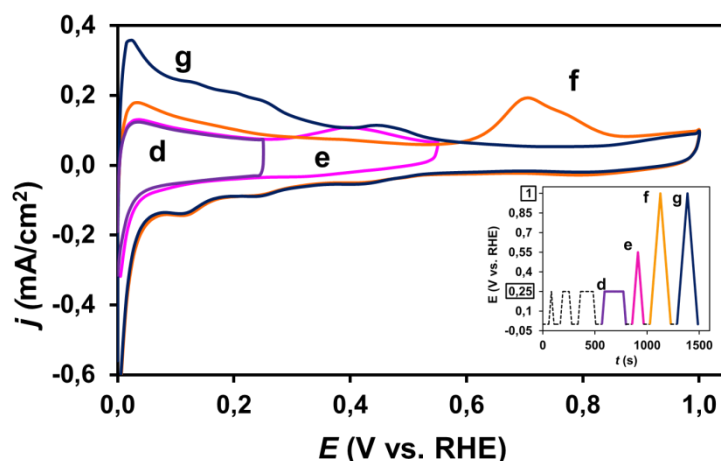
5.2.3.1. Módosított Ar-öblítéses CO_{ads} -stripping voltammetriás mérések

A 27. ábrán Ar-öblítéses CO_{ads} -stripping kísérletek eredményei láthatók. Ebben a kísérletben az Ar-öblítés végén a munkaelektrodót 0 mV-ra polarizáltam, és 1 percig ezen a potenciálon tartottam. Mivel a platinán a hidrogén fejlődés 0 mV potenciálon történik, anódos polarizálás során a fejlődött hidrogén oxidációja jelentős áramot eredményez(het), amennyiben lesz az előzetesen adszorbeált CO által nem blokkolt platina hely, amin a hidrogén fejlődés, majd oxidáció végbemehet. Az 1 perces 0 mV után ciklikus polarizációt hajtottam végre 0 és 250 mV között. Ezt (azaz 1 perc 0 mV-on és az azt követő polarizálás) háromszor ismételtam meg azzal a különbséggel, hogy a 0 mV-ra való visszatérés előtt a polarizálást 250 mV-on megállítottam, és a potenciált 1, 2 illetve 3 percig ott tartottam. Ennek a mérési sorozatnak a potenciál programja a 27. ábrán látható a beillesztett ábrán.



27. ábra: A 20 Pt/75Ti_{0,6}Mo_{0,4}O₂-25C katalizátor Ar-öblítéses CO_{ads}-stripping voltammogramjainak anódos áramsűrűség görbéi az alkalmazott potenciál programmal. 0,5 M H₂SO₄; 10 mV/s; T=25 °C

Amint az a 27. ábrán az *a* görbéből kiderül, nincs jelentős oxidációs áram az első polarizáció során 0 és 250 mV között. Ez nem meglepő, mivel a CO-telítés során a platina felületén adszorbeált CO blokkolja a katalitikus helyeket, és így a hidrogén leválás gátolt. A második és az azt követő ciklusok kezdetétől azonban anódos áram csúcs figyelhető meg. Az is látható, hogy minél hosszabb ideig van a munkaelektrod potenciálja 250 mV-on, annál nagyobb ez az áram csúcs, ami nem más, mint a szabad platina helyeken levált hidrogén oxidációja. A CO_{ads} monorétegben már 250 mV-on lyukak alakulnak ki a Pt felületén, és miután a katalitikus helyek egy részéről a CO deszorbeálódik, azok elérhetővé válnak a hidrogén leválás majd elektrooxidáció számára, ami az anódos áram meredek növekedését eredményezi. Ezek az eredmények azt mutatják, hogy a CO oxidációja már 250 mV-on elkezdődik, és a fokozatosan felszabaduló aktív helyeken lejátszódhat a hidrogén leválás és oxidáció.



28. ábra: A 20 Pt/75Ti_{0,6}Mo_{0,4}O₂-25C katalizátor különböző potenciálhatárokkal rögzített Ar-öblítéses CO_{ads}-stripping voltammogramjai az alkalmazott potenciál programmal. 0,5 M H₂SO₄, 10 mV/s, T=25 °C.

Az előző mérés folytatásának eredményeit a 28. ábra mutatja be: az 27. ábrán bemutatott méréseket követően az anódos polarizáció felső potenciál határát először 550 mV-ra (az „előcsúcs” potenciál fölé), majd végül 1000 mV-ra emeltem annak érdekében, hogy az adszorbeált CO teljes mennyiségét, azaz az erősen kötött CO-ot is eltávolítsam a Pt felületéről (a potenciál program a 28. ábrán látható a beillesztett ábrán).

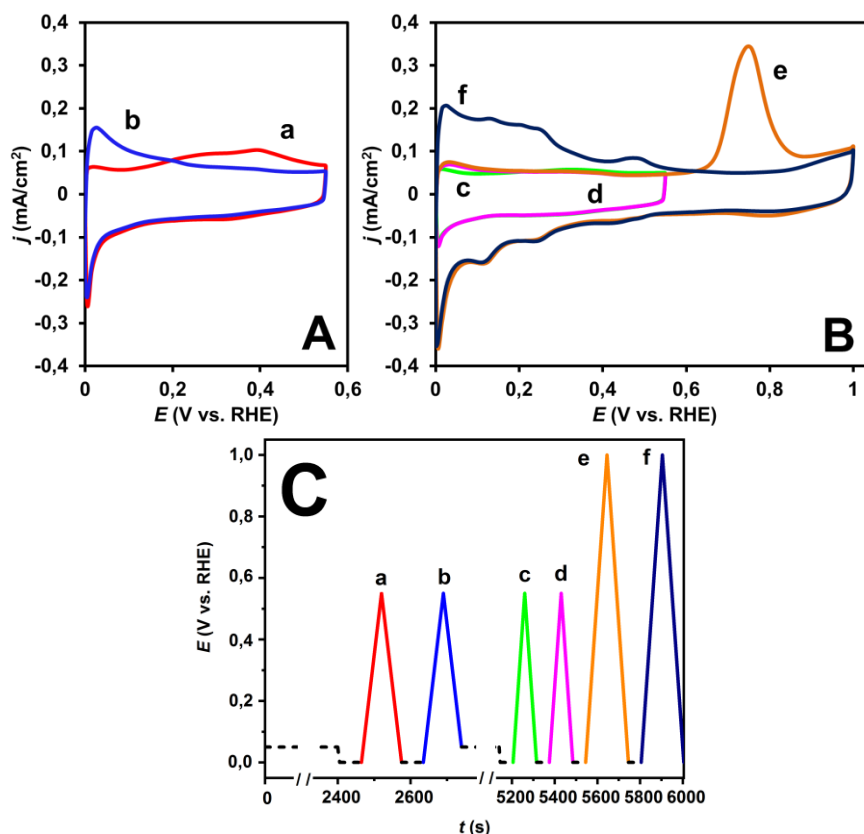
A 28. ábra a potenciál határok lépcsről lépcsre történő növelésének hatását mutatja a voltammogramok alakjára, valamint az „előcsúcs” jelenlétére, illetve hiányára. Látható, hogy az anódos polarizáció potenciál határának növelése a hidrogén oxidációs áramok növekedését eredményezte.

A 28. ábra *d* és *e* görbét összehasonlítva látható, hogy a potenciál 250 mV-on 3 percig történő tartása ellenére a hidrogén oxidációs régióban nincs további változás a voltammetriás görbék alakjában, a *d* görbe 250 mV-ig gyakorlatilag egybeesik az *e* görbével. Ebből arra következtettem, hogy a 250 mV alatt oxidálható gyengén adszorbeált CO teljes mennyiségét eltávolítottam a katalizátor felületéről.

A polarizáció potenciál határának 550 mV-ig történő növelése során 400 mV körül megfigyelhető a jellegzetes „előcsúcs”, legalábbis egy része (28. ábra *e* görbe), azonban a következő ciklusban teljesen eltűnik (28. ábra *f* görbe). Azaz akár a 250 mV-ig még nem reagált, de gyengén kötött maradék CO oxidációjához, akár a Mo oxidációjához rendeljük is ezt a csúcsot, csupán 550 mV-ig tartó polarizációt követően többet nem jelenik meg. Feltehető, hogy a gyengén kötött CO teljes mértékben

leoxidálódik már ezen a potenciálon, ezért az, hogy a következő ciklusban az *f* görbén nem látjuk, nem olyan meglepő. Ugyanakkor joggal várhatnánk el, hogy legalább a Mo elektrooxidációja jelenjen meg. Ám ez csak akkor jelenik meg újra, ha az elektródot 1000 mV-ig polarizálom (28. ábra *g* görbe), és ennek következtében az adszorbeált CO teljes mennyisége oxidálódik, a teljes, aktív platina felületet regenerálódik. Meg kell jegyezni, hogy a CO teljes mennyiségének távozásával összhangban a hidrogén oxidációs csúcs nagymértékű növekedését is tapasztalhatjuk.

Fel kell tenni a kérdést, hogy miért nem jelenik meg a Mo oxidációra jellemző csúcs az *f* görbén és miért jelenik meg a *g* görbén. A választ a további kísérletsorozatok adták meg.



29. ábra: A 20 Pt/75Ti_{0,6}Mo_{0,4}O₂-25C katalizátor különböző potenciálhatárokkal rögzített Ar-öblítéses CO_{ads}-stripping voltammogramjai (A, B) és az alkalmazott potenciál program (C). 0,5 M H₂SO₄, 10 mV/s, T=25 °C.

A katalizátorfelület CO-val történő telítését és a CO eltávolítását az oldatból ugyanúgy végeztem, mint az az előző kísérletekben. Ezután két ciklikus

voltammogramot rögzítettem, miután az elektród potenciálját mindkét esetben 1 percig 0 mV-on tartottam (28. A ábra *a* és *b* görbe).

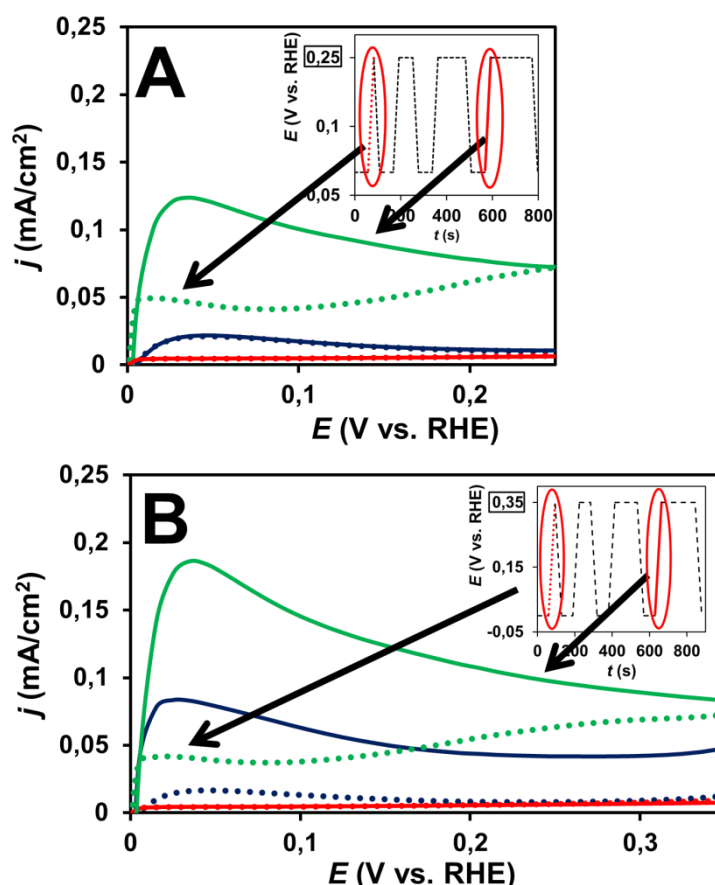
Az első voltammogram alakja (29. A ábra *a* görbe) amit 0 és 550 mV között rögzítettem hasonló az 27. ábrához. A 28. ábra *e* görbájével való összehasonlítás azonban azt mutatja, hogy a 400 mV körül megjelenő csúcs mellett ebben az esetben megjelenik még egy csúcs 300 mV alatti potenciálon, amely a gyengén kötött CO elektrooxidációjához rendelhető. Ezt a 27. és 28. ábrán bemutatott kísérlet során a 250 mV-ig tartó folyamatos polarizáció során eltávolítottam. A második ciklus anódos szakasza 0 és 550 mV között (29. A ábra *b* görbe) azonos a 28. ábrán látható *f* görbével vonatkozó szakaszával. Csak a kis mennyiségű hidrogén oxidációs árammal jellemezhető, amely hidrogén a gyengén kötött CO alól felszabaduló aktív helyeken válhatott le.

A 29. A ábrán látható két voltammogram rögzítése után a CO-telítési lépést megismételtem (az alkalmazott potenciál program a 29. C ábrán látható). A pontosan ugyanolyan eljárás ellenére a második CO-telítés után kapott első és második voltammogramok (29. B ábra *c* és *d* görbék) jelentősen különböznek a 29. A ábra *a* és *b* görbéitől. A voltammogramok összes, az *a* és *b* görbéken megjelenő jellemző csúcsa, nevezetesen a gyengén kötött CO oxidációs csúcsa, és a második ciklus hidrogén oxidációs csúcsa hiányzik a 29. ábra *c* és *d* görbéiről. Ez azt jelenti, hogy a katalitikus felület elvesztette az alacsony potenciálú CO oxidációs képességét, és az adszorbeált CO blokkolja az aktív helyeket. Ugyanakkor a 400 mV körüli molibdén redoxi csúcspár is eltűnt, ami azt jelzi, hogy a CO-tűrő képesség szoros kapcsolatban áll a molibdén oxidációs állapotával.

Ebben az esetben azonban az aktivitás elvesztése nem visszafordíthatatlan folyamat. Az erősen adszorbeált CO 1000 mV-ig tartó polarizáció általi oxidációját követően (29. B ábra *e* görbe) a hidrogén oxidációs csúcs és a molibdén redoxi csúcspár visszanyerhető (29. B ábra *f* görbe), akárcsak a felület alacsony potenciálú CO oxidációs képessége.

A molibdén ko-katalitikus hatása az adszorbeált CO alacsony potenciálú oxidációjára egy oxigén (OH) átlépési jelenséggel magyarázható, amely +6 alatti oxidációs állapotú molibdéntől származó OH csoportokat igényel. Ez a folyamat csak a gyengén adszorbeált CO esetében működik, míg nagyobb potenciálokon (550 mV felett) a platina kezd elsődleges szerepet játszani az erősen kötött CO elektrooxidációjában.

Továbbá azt tapasztaltam, hogy ha a katalizátorokat 400 mV feletti potenciálra polarizálom, a molibdén oxidálódik, és egyidejűleg elveszíti az aktivitását is. Ezek az eredmények arra engednek következtetni, hogy ez az oxidáció gátolja a molibdén platina (nano)részecskék közelében mutatott oxigén (OH) átadási képességét. Ez az alacsony potenciálú CO oxidációs aktivitás csökkenéséhez vezet. Ennek az aktivitásnak a helyreállításához szükség van az említett molibdén redukálására. Amihez nagy mennyiségű hidrogén szükséges hidrogén-átlépés formájában,[81] és/vagy töltésátlépésre a CO borítás alól felszabaduló Pt részecskékről [129]. Feltételezhető, hogy a gyengén adszorbeált CO helyére leváló hidrogén (29. A ábrán bemutatott *b* görbe hidrogén oxidációs csúcsa) nem elég reaktív, vagy nem elegendő ahhoz, hogy helyreállítsa a molibdén redukált állapotát.



30. ábra: A 20 Pt/75Ti_{0,6}Mo_{0,4}O₂-25C (zöld vonal), a PtRu/C (kék vonal) és a Pt/C (piros vonal) katalizátorok különböző potenciálhatárokkal (A 250 mV; B 350 mV) rögzített Ar-öblítéses CO_{ads}-stripping voltammogramjainak anódos áramsűrűség görbéi az alkalmazott potenciál programokkal. 0,5 M H₂SO₄, 10 mV/s, T=25 °C.

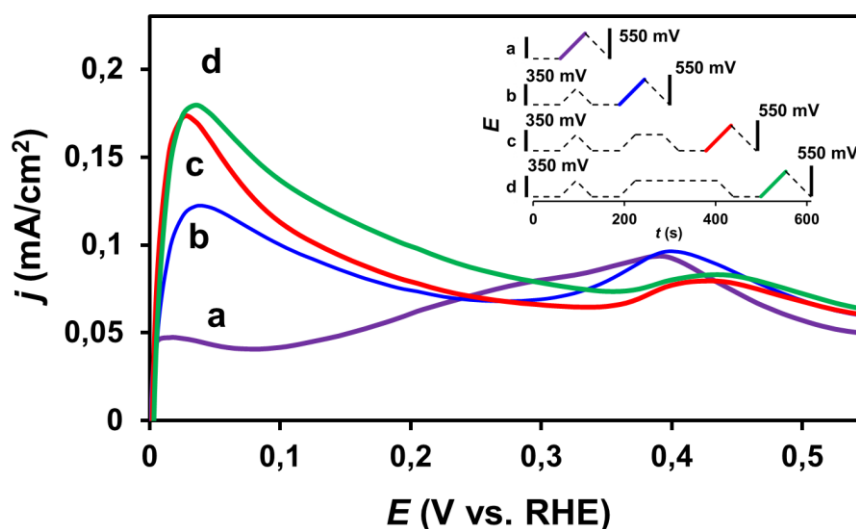
Papakonstantinou és munkatársai a fentiekben leírtakhoz minőségileg nagyon hasonló eredményekről számoltak be szénhordozós Pt₄Mo ötvözet katalizátorok esetében [23]. Azt állították, hogy mivel a CO jelenléte a felületen blokkolja az adszorpciós platina helyeket, ezért gátolják a Mo^{x+} redukcióját a platina felületén. Következésképpen katódos polarizáció alkalmazása CO jelenlétében nem eredményezi a katalitikusan aktív helyek reaktiválódását. Ráadásul a platínával szoros kapcsolatban álló molibdén helyeken sokkal jelentősebb molibdén redoxi folyamat figyelhető meg [130; 22; 81; 87, 58]. Úgy vélem tehát, hogy az erősen oxidált molibdén erősen kötött CO jelenlétében gátolt redukciója a Mo-Pt katalizátor rendszerek általános jellemzője, függetlenül attól, hogy a molibdén PtMo ötvözet formájában, vagy molibdén-oxidként, a hordozó részeként van-e jelen.

Annak érdekében, hogy bizonyítsam azt a kivételes alacsony potenciált, ahol a CO oxidáció megkezdődik, megismételtem a 30. ábrán bemutatott kísérleteket, amely során kiterjesztettem a vizsgálatot kereskedelmi PtRu/C és 20 Pt/C katalizátorokra is. A 30. A ábra 250 mV-os felső potenciál határáú kísérlet eredményeit mutatja, míg a 30. B ábrán ez a potenciál határ 350 mV-ra emelkedett. A jó láthatóság érdekében csak az első és a negyedik voltammogram anódos áramgörbőjét ábrázoltam.

A 20 Pt/75Ti_{0,6}Mo_{0,4}O₂-25C katalizátor esetében (30. A. ábra) az első polarizáció során nem észlelhető oxidációs áram, de a negyediknél már nagy oxidációs áram-csúcsot mértem. Ezzel szemben a kereskedelmi PtRu/C és 20 Pt/C katalizátorok esetében az áramsűrűség értékek az első és a negyedik ciklusban megegyeznek. A 350 mV felső potenciálhatáráú kísérlet során a molibdén tartalmú katalizátor esetében a fejlődött H₂ oxidációs árama nagyobb, mivel a nagyobb polarizációs határ miatt több (gyengén kötött) CO oxidálódik, így nagyobb lesz a CO-mentes, szabad platina felület. Kis aktivitás már a PtRu/C katalizátoron is látható, a 20 Pt/C esetében azonban nem tapasztaltam hasonló jelenséget (30. B ábra).

A 20 Pt/75Ti_{0,6}Mo_{0,4}O₂-25C katalizátor esetében az „előcsúcs” komplex viselkedése látható a 31. ábrán. Négy különböző, módosított CO_{ads}-stripping voltammetriás mérés 0 és 550 mV közötti anódos áramgörbéje látható rajta. Ezeknek a méréseknek a célja az volt, hogy információt szolgáltatassanak a CO oxidációs „előcsúcs” és a hidrogén oxidációs aktivitás közötti kapcsolatról. Ebben a kísérletben minden mérést frissen készített (cseppentett és szárított) elektródon végeztem, így mindegyiket megelőzte CO-telítés és Ar-öblítés.

Az első mérés során (a gázöblítés után) a munkaelektrodot 0 mV-ra állítottam 1 percre, majd elpolarizáltam 550 mV-ra és vissza 0 mV-ra (31. ábra *a* görbe). A másodikban a munkaelektrodot 1 percig 0 mV-ra állítottam, majd 350 mV-ra polarizáltam és azonnal vissza 0 mV-ra. Ismét 1 percig tartottam 0 mV-on, majd 550 mV-ra polarizáltam és vissza 0 mV-ra (31. ábra *b* görbe), mint az előző esetben. A következő kísérletekben az eljárás ugyanez volt, de a munkaelektrodot 350 mV-on tartottam 1, illetve 3 percig (31. ábra *c* és *d* görbék). Az 31. ábrán a potenciál-programot is feltüntettem.



31. ábra: A20 Pt/75Ti_{0,6}Mo_{0,4}O₂-25C katalizátor Ar-öblítéses CO_{ads}-stripping voltamogramjainak anódos áramsűrűség görbéi, az alkalmazott potenciál programmal. 0,5 M H₂SO₄; 10 mV/s; T=25 °C

Az első anódos polarizáció során (31. ábra *a* görbe) egy olyan görbe jelenik meg, amelyet nem előzött meg semmilyen más mérés, ezért nincs hidrogén oxidációs áram, de az „előcsúcs” megjelenik. Az *a* görbén megfigyelt, gyengén kötött CO oxidációs csúcs nagyobb, mint a következő, és körülbelül 100 mV-nál kezdődik. Az következő ciklusokat a munkaelektrod 0 és 350 mV közötti polarizációja után rögzítettem. Látható, hogy a katalizátornak a feltüntetett ciklusok szerinti kezelése a CO oxidációs áramok fokozatos eltűnéséhez, és a molibdén oxidációs csúcs hangsúlyosabb megjelenéséhez valamint kis mértékű, pozitívabb potenciálok irányába történő elmozdulásához vezet. A Guillén és munkatársai [129] bebizonyították, hogy a platinán adszorbeált CO jelenléte vagy hiánya befolyásolja a molibdén redoxi csúcs párt. A CO

elektrooxidációt követően a molibdén oxidációs csúcs hasonló, pozitívabb potenciálok felé történő elmozdulását figyeltem meg.

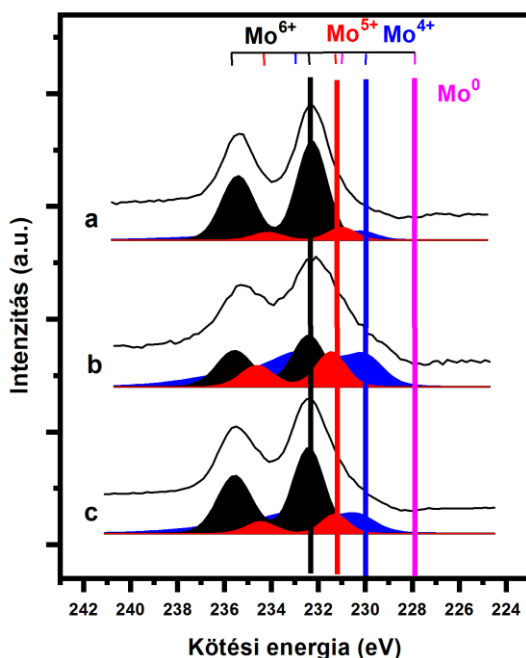
Összefoglalva az elektrokémiai vizsgálatok eredményeit, elmondható, hogy a molibdén oxidáló ágenseket biztosít a CO oxidációjához. Az elektrokémiai kísérletek körülményei között a Mo alacsonyabb oxidációs állapotai stabilak, amíg az alkalmazott potenciál nem haladja meg az 550 mV-t. Nagyobb potenciálokra nem reaktív Mo^{6+} -tá oxidálódik, amit nem lehet visszaredukálni katódos polarizációval, csak ha a felületet előzetesen az erősen kötött CO oxidációjához elég nagy potenciálra polarizáljuk, mivel a gyengén kötött CO helyére leváló hidrogén nem alkalmas a regenerációs folyamat megvalósítására. Az aktivitás elvesztésének másik lehetséges oka, hogy egyes 550 mV felett keletkező CO oxidációs intermedierek blokkolják a molibdén helyeket és megakadályozzák azok visszaredukálását, amíg az erősen kötött CO-val együtt el nem távolítjuk őket. A CO elektrooxidációval kapcsolatos bőséges szakirodalom azt sugallja, hogy karboxil csoportok szóba jöhetnek ebben az esetben: mind *in situ* Fourier-transzformált infravörös spektroszkópiás (FTIR) [131, 35] mind elektrokémiai kvarckristály mikromérleg [132, 133] kísérletek, valamint *ab initio* számítások [134] jelzik azok kialakulását, és bizonyítják stabilitásukat legalább 0,55 V-ig. A platinán adszorbeált víz és a CO_2 felületi reakciójából származó (ahol a H_2O az oxigénforrás az oxidációs reakcióhoz [131, 135]) karbonát molekulák 0,8 V fölött észlelhetők. Megemlítették azonban, hogy erősen savas elektrolitban a karbonát (CO_3^{2-}) vagy a hidrogén-karbonát (HCO_3^-) koncentrációja nagyon kicsi. A karbonil vegyületek kevésbé valószínű jelöltek erre a hely blokkoló szerepre, mivel ezek a csoportok általában metanol vagy hangyasav savas oldatokban történő elektrooxidálásakor figyelhetők meg [136]. Mindazonáltal a CO elektrooxidációja során keletkezett lehetséges intermedierek további diszkussziója nem tartozik a munka témájához, és ezek nem kerültek további vizsgálatra.

5.2.3.2. A hordozó redukciójának röntgen fotoelektron spektroszkópiás vizsgálata

Az 32. ábrán a 20 Pt/75Ti_{0,6}Mo_{0,4}O₂-25C katalizátor Mo 3d törzsnívó spektrumai láthatók. Az egyik spektrumot a kiindulási állapotú mintán mértük (a mintát levegőn tároltam), a másik egy szobahőmérsékleten végrehajtott 1 órás, 300 mbar H_2 -ben végzett kezelés után lett rögzítve, amire az elektronspektrométer mintakezelő kamrájában került sor. Ezeket a spektrumokat összehasonlítottuk platina mentes

$75\text{Ti}_{0,6}\text{Mo}_{0,4}\text{O}_2$ -25C hordozón kapottal, amely a platina tartalmú elektrokatalizátor esetében is alkalmazott hidrogénes kezelés után készült.

A minták levegőn való tárolása ellenére a kompozit hordozós elektrokatalizátor platina komponense túlnyomórészt fémes volt.



32. ábra: 300 mbar H_2 expozíció hatása 1 órán át szobahőmérsékleten a platínát tartalmazó (b) és a platina mentes (c) $75\text{Ti}_{0,6}\text{Mo}_{0,4}\text{O}_2$ -25C kompozitok Mo 3d törzsnívó spektrumára a kezeletlen 20 Pt/ $\text{Ti}_{0,6}\text{Mo}_{0,4}\text{O}_2$ -C (a) katalizátorral összehasonlítva. ■: Mo^0 , ■: Mo^{4+} , ■: Mo^{5+} , ■: Mo^{6+} .

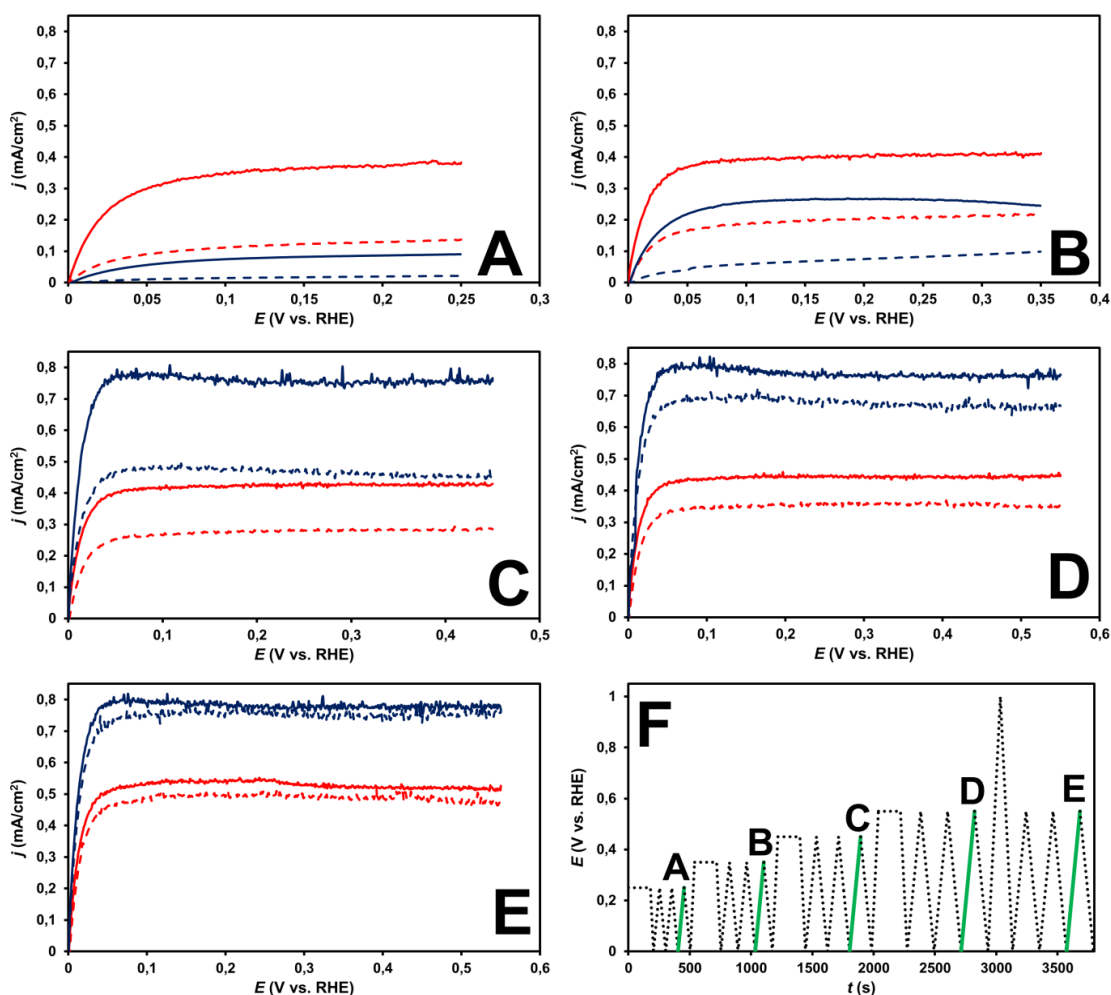
A korábban leírt elektrokémiai megfigyelések arra utalnak, hogy a molibdén tartalmú platina elektrokatalizátorok CO-tűrő képességének kulcsfontosságú előfeltétele a +6-nál alacsonyabb oxidációs állapotú molibdén jelenléte. Az XPS adatok bizonyítják a különböző Mo oxidációs állapotok együttes jelenlétét. Ezen kívül, az 32. ábrán világosan látszik, hogy a hidrogénezés csak a Pt jelenlétében vezet a Mo oxidációs fokának jelentős csökkenéséhez. Ez a megfigyelés közvetetten bizonyítja, hogy a Pt és a Mo atomi közelségben van egymáshoz. A Pt-t nem tartalmazó minta Mo tartalma csak kismértékben redukálódik a hidrogénezés során.

5.2.3.3. H₂-öblítéses CO_{ads}-stripping voltammetriás méréssel egybekötött forgó korong elektródos hidrogén oxidációs mérés stabilitási vizsgálat előtt és után

A mérések eredményei további érdekes részletekkel szolgálnak a kompozit hordozós és a PtRu/C katalizátorok hidrogén oxidációs aktivitásáról CO jelenlétében. Ezeket a méréseket a stabilitási vizsgálat előtt és után is elvégeztem, ebből a szempontból is összehasonlítva a katalizátorokat. A saját mintáim közül ismét a 20 Pt/75Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂-25C-t vizsgáltam. A stabilitás vizsgálat során kioldódott fémeknek a katalizátor felületére történő leválásának elkerülése érdekében minden ilyen mérés után lecseréltem a használt elektrolitot újra.

A mérés során először szén-monoxidot, majd hidrogént buborékolttam az elektrolit oldatba 30-30 percen keresztül, ami alatt a munkaelektrod potenciálját folyamatosan 50 mV-on tartottam, hasonlóan az előzőekben már leírt mérésekhez. A H₂ öblítés végén a munka elektródot 250 mV-ra polarizáltam, és ott tartottam 3 percig. Majd lecsökkentettem a potenciálját 0 mV-ra, és három ciklikus voltammogramot rögzítettem 0 és 250 mV között. Közben a forgó korong elektródot 625 rpm (revolution per minute= percenkénti fordulat) forgatási sebességgel forgattam, és H₂-t buborékolttam az oldatba folyamatosan. Ezt követően a fenti folyamatot különböző anódos potenciál határokkal megismétltem: 350 mV, 450 mV, 550 mV és 1000 mV. A mérés során a polarizáció sebessége 5 mV/s volt. Az alkalmazott potenciál program az 33. F ábrán látható.

A mérés során kapott lineáris polarizációs görbék az 33. ábrán láthatók, a különböző potenciálon mért áramsűrűség értékeket a 34. A (stabilitási vizsgálat előtt) és a 34. B (stabilitási vizsgálat után) ábrán is bemutatom oszlopdiagram formájában a két katalizátor könnyebb összehasonlíthatósága érdekében. A számszerű adatokat a 29. táblázatban foglaltam össze.



33. ábra: A 20 Pt/75Ti_{0.8}Mo_{0.2}O₂-25C (piros vonalak) és a PtRu/C (kék vonalak) katalizátorok lineáris polarizációs görbéi (A, B, C, D, E) az 500 ciklusos stabilitási vizsgálat előtt (folytonos vonal) és után (szaggatott vonal), és az alkalmazott potenciál program (F). H₂-nel telített 0,5 M H₂SO₄-ban, forgó korong elektródon (625 fordulat/perc), 5 mV/s polarizációs sebességgel rögzítve.

Amint az az 33. A ábrán látható, ha az előzőleg CO-val borított munkaelektrodot csak 250 mV-ra polarizáltam, a 20 Pt/75Ti_{0.8}Mo_{0.2}O₂-25C katalizátor jelentős aktivitást mutat a hidrogén oxidációs reakcióban. Ez az eredmény azt bizonyítja, hogy a kompozit hordozós katalizátoron a CO oxidáció kezdete 250 mV-nál kisebb potenciálon van. A CO_{ads}-stripping mérések esetében az „előcsúcs” jelenik meg ebben a potenciál tartományban a voltammogramokon. A HOR áram a hidrogén minden olyan platina helyen végbemenő oxidációjából származik, amely helyet már nem blokkol az előzőekben adszorbeált CO.

Ezzel szemben a PtRu/C katalizátoron sokkal alacsonyabb HOR aktivitás figyelhető meg, ha a potenciál csak 250 mV-ig emelkedik (33. A ábra). A 350 mV-os felső polarizációs határ alkalmazásakor a PtRu/C katalizátor aktivitása megnő (33. B ábra), de még mindig alacsonyabb, mint a 20 Pt/75Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂-25C katalizátoron megfigyelt (33. B ábra). Ez azt jelenti, hogy ezen a katalizátoron az adszorbeált CO eltávolítása az aktív helyeken lényegében 250-350 mV között kezdődik. Az 33. C ábrán, amely az elektród 450 mV-os felső határig történő polarizációja után rögzített görbéket mutatja, a PtRu/C katalizátor aktivitása nagyobb lesz a kompozit hordozós katalizátoréhoz képest (33. C ábra). A PtRu/C katalizátor esetében a felső potenciálhatár további növelése ellenére sem növekszik tovább az áramsűrűség értéke. Ez azt jelenti, hogy a 450 mV-ra történő polarizáció után lényegében valamennyi platina hozzáférhető a hidrogén oxidációs reakció számára. Mindkét katalizátor esetében feltüntettem a további, 550 (33. D ábra) majd 1000 mV-ig (33. E ábra) történő polarizáció általi CO eltávolítást követő görbéket. A nagyobb potenciál határokig történő polarizáció alkalmazásakor megfigyelt tendencia megegyezik a 450 mV-nál megfigyelttel, a PtRu/C katalizátor aktivitása nagyobb, mint a 20 Pt/75Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂-25C katalizátoré. Ugyanakkor a 20 Pt/75Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂-25C katalizátor esetében az áramsűrűség folyamatosan növekszik a megnövelt felső határérték következtében, ami egyezést mutat azzal, hogy a katalizátor fő CO oxidációs csúcsa a CO_{ads}-stripping mérésekben kissé 700 mV fölött volt.

A stabilitási vizsgálat után végrehajtott mérések eredményei azt mutatják, hogy a két minta aktivitása jelentősen csökkent a stabilitási vizsgálatot megelőzően mért értékekhez képest, de a különböző potenciál határok alkalmazásakor megfigyelt aktivitási trend nem változott. Az 33. A. ábra azt mutatja, hogy az 500 ciklus után a PtRu/C katalizátoron szinte nincs mérhető katalitikus aktivitás, ha az előzőleg CO-val borított elektródot csak 250 mV-ra polarizáltam a kompozit hordozós katalizátorhoz képest, amely alacsony potenciál mellett is mutatott bizonyos aktivitást. Az 33. B ábrán a 350 mV-os felső határig történő polarizáció után a 20 Pt/75Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂-25C katalizátor még mindig nagyobb aktivitást mutat, mint a PtRu/C. A potenciál határ 1000 mV-ig történő növelésével mindkét mintán folyamatosan nőnek az oxidációs áramsűrűség értékek. A friss katalizátorokhoz hasonlóan az öregítésen átesett PtRu/C 450, 550 és 1000 mV felső határértékek alkalmazásakor aktívabbá válik, mint a 20 Pt/Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂-C (33. C, D, E ábra)

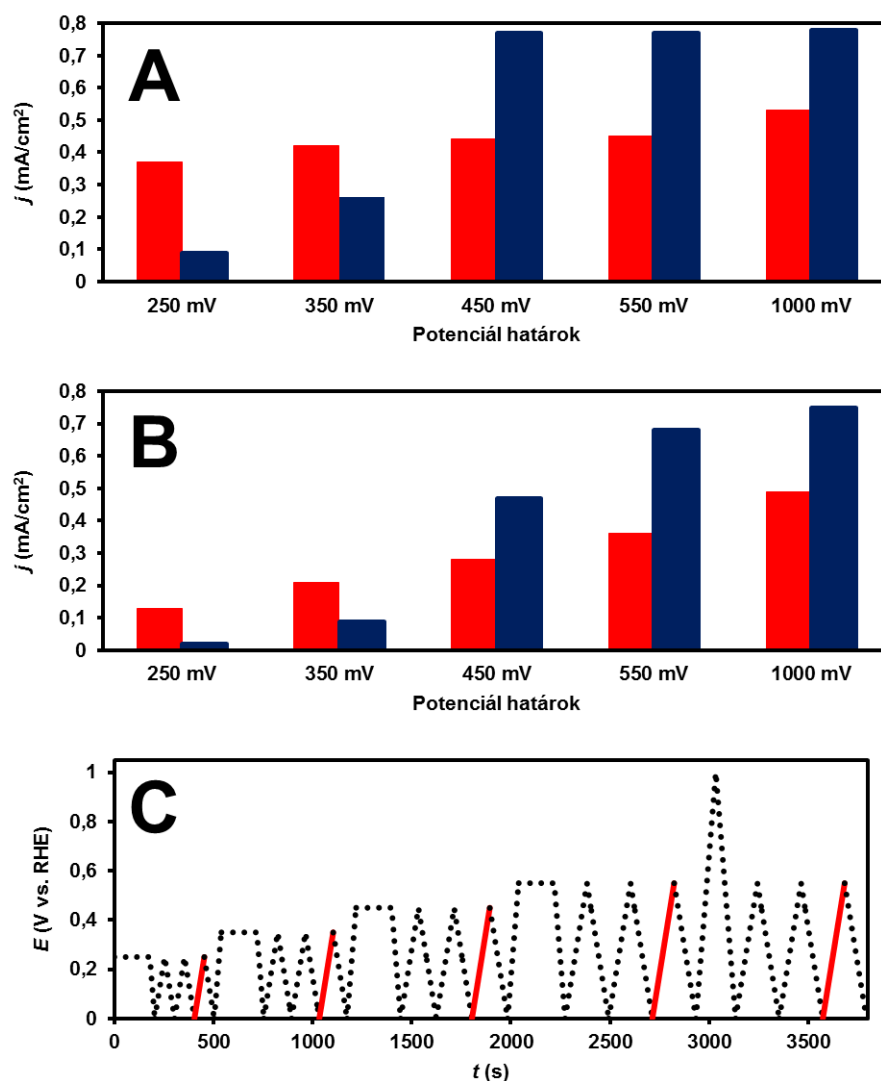
Azonban fontos megemlíteni, hogy a hidrogén oxidáció gyakorlati szempontból legfontosabb potenciál tartománya 250 mV alatti. Tehát, ha az anód potenciálja 400 mV fölé emelkedik (az anyagtranszport folyamatok erős gátlása miatt), a kapocsfeszültség és a cella teljesítménye már túl kicsi gyakorlati alkalmazáshoz tüzelőanyag-elemekben.

Az eredmények azt mutatják, hogy mind a kezdeti állapotban, mind az 500 ciklusos öregítési folyamata után a 20 Pt/75Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂-25C katalizátor jobb teljesítményt nyújt a hidrogén oxidációs reakcióban CO jelenlétében a gyakorlati szempontból fontos alacsony potenciál tartományban, még akkor is, ha az 500 ciklusos öregítési folyamat után kapott áramsűrűség mindkét katalizátoron csökken.

29. táblázat: A 20 Pt/75Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂-25C és a PtRu/C elektrokatalizátorokon különböző potenciál határoknál kapott hidrogén oxidációs áramsűrűség értékek a H₂-öblítéses CO_{ads}-stripping voltammetriás méréssel egybekötött hidrogén oxidációs reakcióban forgó korong elektródon (625 rpm) az 500 ciklusos stabilitás vizsgálat előtt és után.

Potenciál határok (mV)	Hidrogén oxidációs áramsűrűség (mA/cm ²)			
	Stabilitási teszt előtt		Stabilitási teszt után	
	20 Pt/ 75Ti _{0,8} Mo _{0,2} O ₂ -25C	PtRu/C	20 Pt/ 75Ti _{0,8} Mo _{0,2} O ₂ -50C	PtRu/C
250	0,37 (70 %)	0,09 (12 %)	0,13 (27 %)	0,02 (3 %)
350	0,42 (80 %)	0,26 (33 %)	0,21 (43 %)	0,09 (12 %)
450	0,44 (83 %)	0,77 (99 %)	0,28 (57 %)	0,47 (63 %)
550	0,45 (85 %)	0,77 (99 %)	0,36 (73 %)	0,68 (91 %)
1000 ^{a)}	0,53 (100 %)	0,78 (100 %)	0,49 (100 %)	0,75 (100 %)

^{a)} Az előzetes polarizáció potenciál határa (33. F ábrán bemutatott potenciál program szerint)



34. ábra: A 20 Pt/75Ti_{0.8}Mo_{0.2}O₂-25C (piros oszlopok) és a PtRu/C (kék oszlopok) elektrokatalizátorok különböző potenciál határokhöz tartozó hidrogén oxidációs áramsűrűség értékei a H₂-öblítéses CO_{ads}-stripping voltammetriás mérésel egybekötött hidrogén oxidációs mérés során, forgó korong elektródon (625 fordulat/perc), az 500 ciklusos stabilitási vizsgálat előtt (A) és (B) után, az alkalmazott potenciál program szerint (C).

5.2.4. Molibdénnel módosított platinafelületek vizsgálata a szén-monoxid-tűrő elektrokatalizátorok modellezése céljából

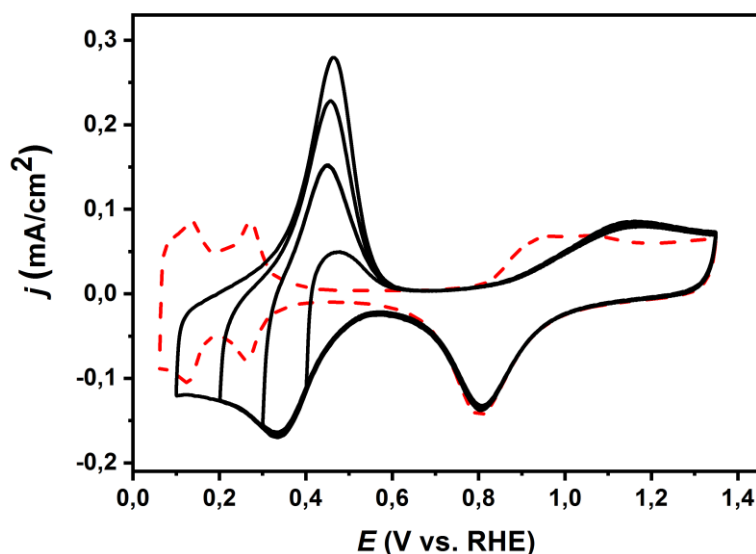
Mivel az eddig bemutatott eredmények arra utalnak, hogy a molibdén oxidációs állapota és a molibdén tartalmú hordozóval készült elektrokatalizátorok CO-toleráns

viselkedése összefügg, ezért ennek a pontnak a további tisztázása érdekében modell-kísérleteket végeztünk.

5.2.4.1. A molibdénrel módosított Pt felületek előállítása

Az 35. ábra egy sima polikristályos platina elektród ciklikus voltammogramjait hasonlítja össze, amiket különböző katódos potenciál határokkal rögzítettem 5×10^{-4} M Mo (VI) prekursor vegyületet $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O})$ tartalmazó 0,5 M-os H_2SO_4 oldatban. Összehasonlítás céljából a tiszta kénsav oldatban rögzített Pt elektród ciklikus voltammogramját is feltüntettem.

A voltammogramokból látható, hogy a molibdén tartalmú oldatban az elektród felületén jelentős változások történtek. Az 550 mV alatti nagy katódos áram valamilyen redukciós folyamatot jelez, és mivel a platina hidrogén adszorpciós és deszorpciós csúcsai eltűntek, azt a következtetést lehet levonni, hogy ennek a redukciónak a terméke teljesen beborította a platina felületét. Nyilvánvalóan valamilyen molibdén tartalmú bevonat vált le.

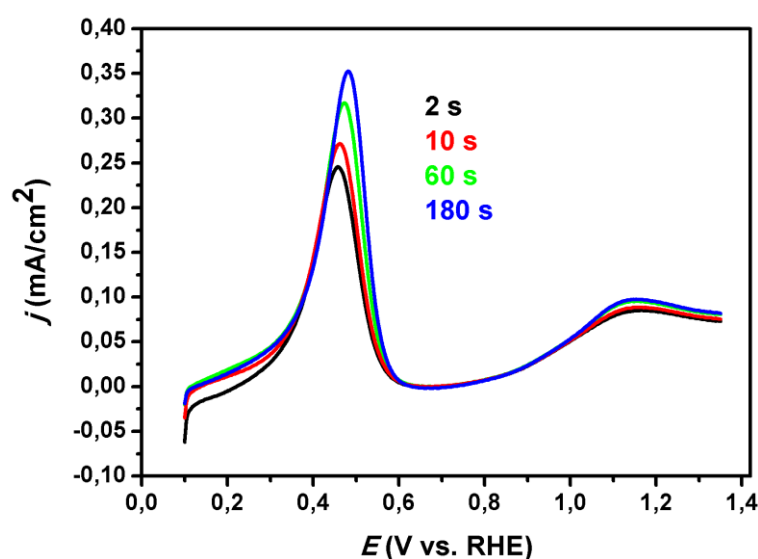


35. ábra: Sima felületű platina elektród ciklikus voltammogramja 5×10^{-4} M Mo(VI) tartalmú 0,5 M-os H_2SO_4 oldatban, különböző katódos potenciál határokkal (400, 300, 200, 100 mV). Szaggatott piros vonal: a platina elektród ciklikus voltammogramja tiszta 0,5 M H_2SO_4 -ben. 50 mV/s.

Amint az 35. ábrán látható, a ciklikus polarizáció során különböző potenciál határok alkalmazásával a platina elektród felületére elektrokémiaailag leválasztott

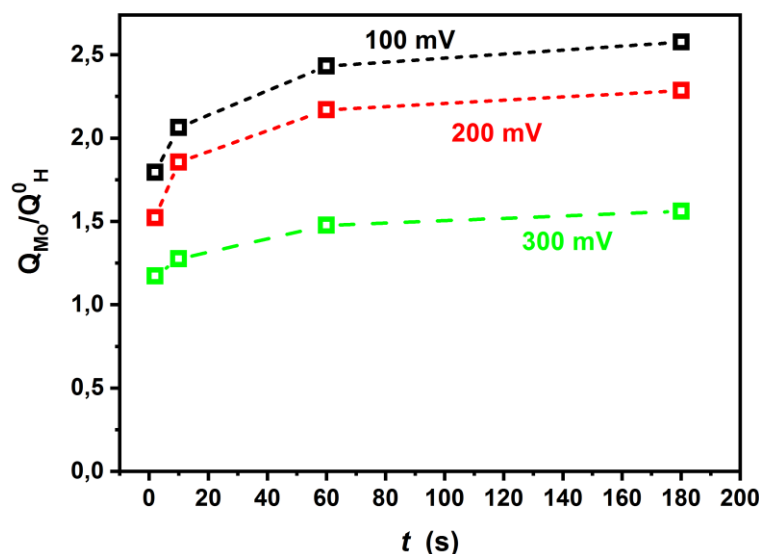
molibdén mennyisége változtatható. A potenciál határ 400 mV-ról 100 mV-ra történő eltolása következtében nő az adszorbeált Mo mennyisége. Ennek megfelelően, amint az a 35. ábrán látható, az adszorbeált molibdén oxidációjának legnagyobb csúcsa a 100 mV-os alsó potenciál határ alkalmazása esetén tapasztalható. Szintén látható a 35. ábrán, hogy a molibdén leválása pozitívabb potenciálokra kezdődik, mint a hidrogén adszorpció kezdete a platinán.

Megfigyelhető továbbá, hogy a molibdén platina elektródra történő elektrokémiai leválasztás során az általában 800 mV feletti platina-oxid képződésnek tulajdonítható oxidációs áram csúcs, szintén befolyásolható. Ennek a csúcsnak a kezdeti potenciálja a tiszta platina elektródon megfigyeltnél pozitívabb potenciálra tolódik el. Különböző ionok (pl. Cl^-) hozzáadásával a 0,5 M H_2SO_4 elektrolit oldathoz a fent említett csúcs hasonló eltolódását figyelték meg [137, 138], ami esetleges magyarázata lehet a megfigyelt jelenségnek ebben az esetben is (azonban ez a jelenség a dolgozat témáján kívül esik, így a továbbiakban nem lesz kifejtve).



36. ábra: Sima felületű platina elektród lineáris polarizációja 5×10^{-4} M Mo(VI)-ot tartalmazó 0,5 M H_2SO_4 elektrolitban, 100 mV-on 2, 10, 60 és 180 másodpercig történt potenciosztatikus molibdén leválasztás után. 50 mV/s.

Amint a 36. ábrán látható, a 100 mV-on történő potenciosztatikus molibdén leválasztás esetén a 450 mV-on megfigyelt oxidációs áram csúcs nagysága függ a leválasztás időtartamától. A leválasztás idejének növelése a molibdén oxidációs csúcs növekedését eredményezte, azaz a leválasztott mennyiség növekedését.

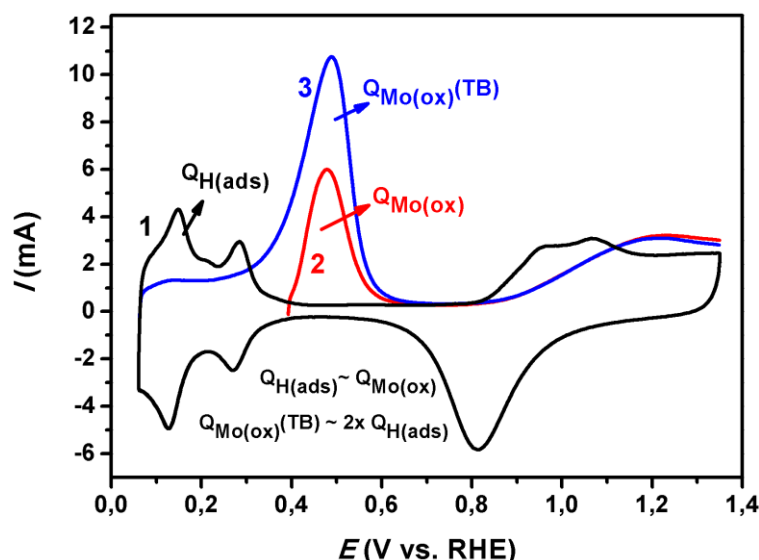


37. ábra: A $Q_{\text{Mo}}/Q_{\text{H}}^0$ arány a molibdén különböző potenciálokon történő leválasztási idejének függvényében

A növekedés sebessége azonban a leválasztás idejének növelésével csökkent, és a leválasztott anyag mennyisége minden vizsgált potenciálon telítettségi érték felé haladt, amint az a 37. ábrán látható (az ábrán a tiszta platinán adszorbeált hidrogén oxidációjához szükséges töltés mennyiségével normáltam a molibdén oxidációs csúcs töltésmennyiségét).

Annak érdekében, hogy a leválasztott molibdén relatív mennyiségére vonatkozóan megbízhatóbb adatokat kaphassunk, a következő kísérletekben platinázott platina (Pt/Pt) elektródot használtunk (nagyobb valós felület esetén a zavaró tényezők, például kis mennyiségű szennyezők hatása csökkenthető).

A Pt/Pt elektród ciklikus voltammogramja és a levált hidrogén mint redukálószer segítségével történő molibdén leválasztás utáni lineáris polarizációs görbe a 38. ábrán (1. és 2. görbe) látható.



38. ábra: Platinázott platina elektród ciklikus voltammogramja 0,5 M H_2SO_4 oldatban (1. görbe). Ugyanezen elektród lineáris polarizációja az előlevált hidrogén oxidálásával történő molibdén leválasztás után (2. görbe), és ciklikus voltammogramja 50 mV-on 5 percig történő molibdén leválasztás után (3. görbe). $Q_{\text{H(ads)}}$: az adszorbeált hidrogén oxidációs töltése; $Q_{\text{Mo(ox)}}$: a felületi molibdén oxidációs töltése; $Q_{\text{Mo(ox)}}(\text{TB} = \text{teljes borítottság})$: a felületi molibdén oxidációs töltése teljes borítottság esetén. 10 mV/s.

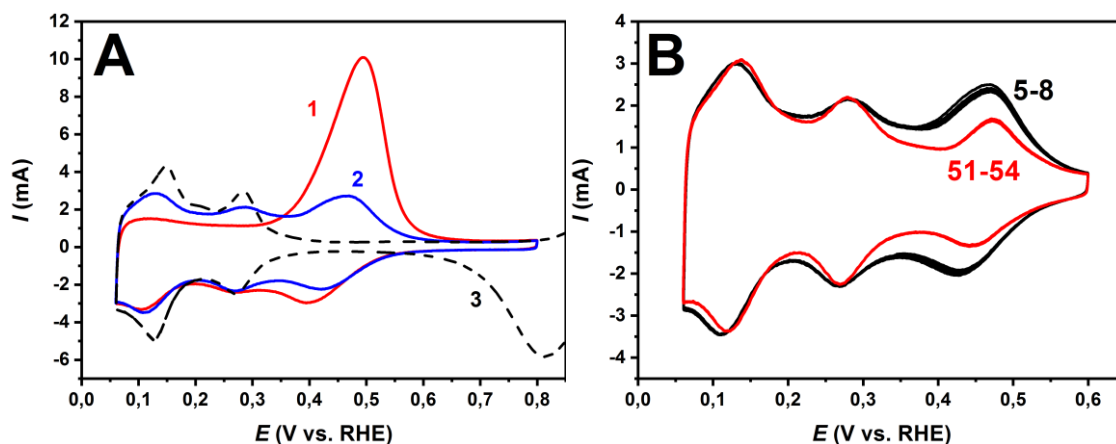
A kísérlet első lépéseként a Pt/Pt elektródot tiszta H_2SO_4 elektrolitban hidrogénnel telítettük (hidrogén választottunk le rá), majd 50 mV-on, nyitott áramköri körülmények mellett Mo (VI) ionokat tartalmazó oldatot adagoltunk a munkaelektrod terébe. Az adszorbeált hidrogén, mint redukálószer, reagált a Mo (VI)-tal, ami molibdén leválását eredményezte a hidrogénből származó töltéssel egyenértékű mennyiségben, amint azt a közvetlenül ezután készült voltammogramból megállapítható (38. ábra, 2 görbe). Az elektród potenciálja ennek a folyamatnak a következtében 5 perc alatt 390 mV-ra emelkedett. Amint a 38. ábrán látható, a felületre levált molibdén oxidációs töltésének mennyisége ($Q_{\text{Mo(ox)}}$) megegyezett a hidrogén adszorpció/desorpció töltés ($Q_{\text{H(ads)}}$) értékével. Ez azt jelenti, hogy a molibdén leválása a Mo (VI) oldatból, és a levált mennyiség oxidációja töltésvesztés nélkül történik. Ugyanakkora mennyiségű töltés szükséges az oxidációhoz, mint amekkora a leváláshoz rendelkezésre állt. Így bebizonyosodott, hogy a redukció összes terméke a felületen marad, és nem deszorbeálódott/oldódott ki az elektrolitba.

A Mo-Pt/Pt elektród teljes borítottságnak megfelelő lineáris polarizációs görbéje, az 5 percig, 50 mV-on történő potenciosztatikus Mo leválasztás után a 38.

ábrán látható (3. görbe). Ismert, hogy egy molibdén tartalmú elektród 50 mV-on történő tartása elegendő ahhoz, hogy Mo^{6+} -ot Mo^{4+} -ra redukálja [48]. Teljes borítottság esetén nyilvánvaló a molibdén oxidációjának megfelelő csúcs jelentős növekedése ($Q_{\text{Mo(ox)}}(\text{FC}) \sim 2 \times Q_{\text{H(ads)}}$). Így a molibdén oxidációs állapotának változása az 5 perces, 50 mV-on történő Mo leválasztás során valószínűleg $+6 \rightarrow +4$. A levált molibdén monoréteg oxidációja kétszer annyi töltést igényel, mint az adszorbeált hidrogéné, ami $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$ átmenetre utal a leváláskor, és $\text{Mo}^{4+} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ átmenetre az oxidáció során.

A szakirodalom [22] szerint a Mo Pourbaix diagramjával való összehasonlítás megerősíti, hogy a 450 mV körüli oxidációs csúcs a $\text{Mo}^{4+} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ átmenetnek köszönhető. Ioroi és munkatársai [139] a Pt/MoOx/C rendszer kis polarizációs sebességgel rögzített ciklikus voltammogramján megjelenő molibdén redoxi csúcspárból számított, a redoxi reakcióban résztvevő elektronok száma szintén jó egyezést mutatott a rendszer $\text{MoO}_2/\text{MoO}_3$ -hoz való hozzárendelésével.

5.2.4.2. A leválasztott molibdén stabilitásának vizsgálata



39. ábra: (A) Mo-Pt/Pt elektród ciklikus voltammogramjai az 50 mV-on, 5 percig történő molibdén leválasztás után; tiszta, molibdén mentes 0,5 M H_2SO_4 oldatban rögzítve. 1. görbe: 1. ciklus, 2. görbe: 3. ciklus, 3. görbe (szaggatott vonal): a módosítatlan Pt/Pt elektród ciklikus voltammogramja 0,5 M H_2SO_4 -ben. (B) A Mo-Pt/Pt elektród ciklikus polarizációjának folytatása 0,5 M H_2SO_4 -ben. A feltüntetett számok a ciklusok számát jelölik.

Ebben a mérésben 50 mV-on történő molibdén-leválasztás után az elektrolitot kicseréltük, és a ciklikus voltammogramokat tiszta, molibdén-mentes 0,5 M H_2SO_4

elektrolitban rögzítettük. Az első ciklus után a 450 mV-nál látható áramcsúcs jelentős csökkenése figyelhető meg (39. A ábra 2. görbe). Ezt a viselkedést a hidrogén adszorpció/desorpció csúcsok bizonyos mértékű újra megjelenése kísérte, ami azt jelzi, hogy a levált molibdén monoréteg egy része az első ciklus során deszorbeálódott. Azonban a Pt felület 25-30 %-a borítva maradt az első ciklus után, és a molibdén oxidációs csúcs katódos párja azt jelzi, hogy az oxidált molibdén visszaredukálható. A ciklikus polarizáció folytatása során a molibdén-oxid erősen adszorbeált része meglehetősen stabilnak bizonyult, amint az az 39. B ábrán az 5-8. és az 51-54. ciklusok összevetéséből látszik. Ahogy az 39. B ábrán látható, a hosszabb ideig tartó ciklikus polarizáció csak kis mértékben csökkenti a leválasztott molibdén mennyiségét. Ez azt jelenti, hogy +6 állapotba történő oxidáció után is stabil marad a felületen a Pt/Pt elektródra irreverzibilisen leválasztott kezdeti molibdén monoréteg bizonyos része (20-25 %), még hosszabb ciklikus polarizáció után is. Ez a felületi molibdén akár 1000 mV-ig történő polarizáció után is visszaredukálható a +4 állapotba. Meg kell említeni, hogy a leválasztott molibdén mennyisége függ az alkalmazott potenciáltól, de soha nem haladja meg a Pt monoréteges borítottságát.

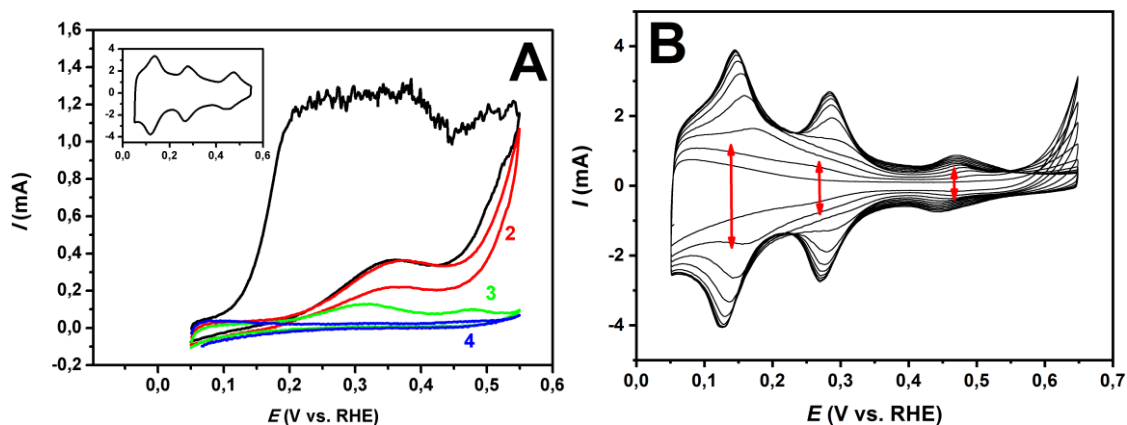
A molibdén tartalmú platina elektrokatalizátorok stabilitása még mindig vitatott az irodalomban. Korábban leírták az elektród felületének irreverzibilis molibdén vesztesét [34, 48, 140], amelyet a savas oldatban oldható-molibdén ionok képződésének tulajdonítanak. Lebedeva és munkatársai [49] igazolták a molibdén oldódás tényét olyan, sima felületű platina elektróddal végzett vizsgálatban, amely során ez a platina elektród a Pt-Mo/C munkaelektrodot tartalmazó elektrolitba merült. A Pt-Mo/C munkaelektroddal végzett néhány polarizációs ciklus után a sima felületű platina elektród ciklikus voltammogramján a molibdén jelenlétére jellemző kb. 450 mV-nál található csúcs jelent meg. A molibdén csökkent mértékű oldódását Pt-Mo ötvözetek esetén a platinával való ötvözés stabilizációs hatásának tulajdonították [22]. Wang és munkatársainak elméleti számításai [141] a platina nem egyenletes eloszlását jósolták a molibdén atomokon a Pt₈₀Mo₂₀ ötvözet nanorészecskék legkülső atomrétegében, azaz a platina és a molibdén szigetszerű elválása és stabilizálódása valószínű a felületi rétegben. Saját megfigyeléseim is arra utalnak, hogy az adszorbeált molibdén egy része különösen erősen kötődik, és nem válik könnyen kioldódóvá.

5.2.4.3. A Mo-Pt/Pt elektród viselkedése CO jelenlétében

Az előzőekben részletesen bemutattam, hogy a molibdén-tartalmú hordozóval készült platina katalizátoron a CO oxidációja kivételesen alacsony potenciálértéken megkezdődik. Kimutattam, hogy a $\text{Pt/Ti}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_2\text{-C}$ katalizátorok CO_{ads} -stripping voltammogramjain két egyértelműen oxidációs jelenség található: a fő anódos áramcsúcs nagyjából 700 mV magasságában (CO oxidáció fő csúcsa), és két kis, átfedő csúcsból álló „előcsúcs”, amely kb. 200 és 400 mV között helyezkedik el. Ez utóbbi a gyengén kötött CO oxidációjának és a felületi molibdén oxidációjának tulajdonítható.

A 40. A ábrán látható a kb. 25 %-os molibdén borítottságú Mo-Pt/Pt elektród négy, egymást követő ciklikus voltammogramja CO-val telített és buborékoltatott 0,5 M H_2SO_4 elektrolitban, 50 és 550 mV között, kis polarizációs sebességgel (0,5 mV/s) rögzítve. Fontos hangsúlyozni, hogy a felső potenciál érték már lehetővé teszi a $\text{Mo}^{4+} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ oxidációs folyamatot. A nagyon kis polarizációs sebességet figyelembe véve, a kapott áram értékek kvázi stacioner állapotnak tekinthetők. Amint az a 40. A ábrán látható, a CO-val telített kénsav oldatban történt első ciklus során jelentős oxidációs áram figyelhető meg az anódos polarizációs szakaszban. Ebben az esetben a CO oxidációja nagyon kis potenciálon megkezdődik (a kezdeti potenciál <100 mV). Eszerint az irreverzibilisen adszorbeált részleges molibdén monoréteg elegendő ahhoz, hogy jelentősen megváltoztassa a platina felület CO mérgeződési tulajdonságait. A második és az azt követő ciklusok során azonban az anódos áram kifejezett csökkenése figyelhető meg ebben a potenciál tartományban (40. ábra 4. görbe).

A Mo-Pt/Pt elektród teljesen elvesztette a CO-tűrő képességét az 50 mV-tól 550 mV-ig terjedő ciklikus polarizáció harmadik ciklusa után. Mivel az 550 mV-os felső potenciál határ magasabb, mint a $\text{Mo (IV)} \rightarrow \text{Mo (VI)}$ átalakuláshoz szükséges potenciál, ez a megfigyelés arra utal, hogy csak a Mo (IV) által módosított platina aktív az alacsony potenciálú CO oxidációs reakcióban. Annak ellenére, hogy a +6 állapotra történő oxidáció után a molibdén a platinafelületen marad, az alacsony potenciálú CO oxidáció nem figyelhető meg. Ez a viselkedés analóg a korábban a 20 Pt/75Ti_{0,6}Mo_{0,4}O₂-25C katalizátoron tapasztaltakkal. Az szintén elvesztette az alacsony potenciálú CO oxidációs képességét, amikor a molibdén teljesen oxidálódott (kb. 400 mV felett), és ennek az oxidált állapotú molibdénnek a visszaredukálása gátolt volt, ha az erősen adszorbeált CO még jelen volt.



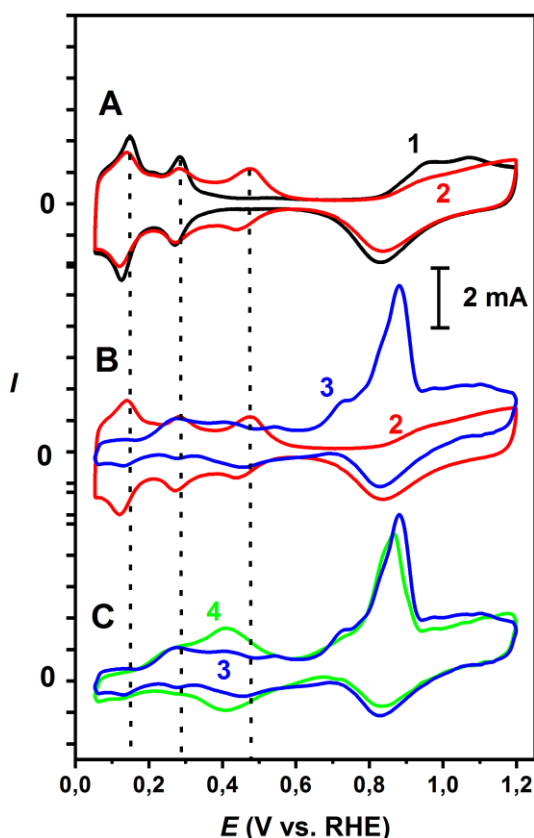
440. ábra: (A) A Mo-Pt/Pt elektród (a molibdén borítottság kb. 25 %) ciklikus polarizációja 0,5 mV/s polarizációs sebességgel, CO-val telített és buborékoltatott 0,5 M H_2SO_4 oldatban. A számok a ciklusok számát jelzik. A beszűrt ábrán: ugyanazon elektród ciklikus voltammogramja Ar-nal öblített 0,5 M H_2SO_4 -ben, 10 mV/s polarizációs sebességgel.

(B) Szén-monoxiddal borított Mo-Pt/Pt elektród ciklikus voltammogramjai tiszta, Ar-nal öblített 0,5 M-os H_2SO_4 -ban. A nyilak a változások irányát jelzik.

A kompozit hordozós katalizátor esetében az oxidált molibdén csak akkor redukálható újra, és az alacsony potenciálú CO oxidációs aktivitása csak akkor állítható vissza, ha a platinafelület CO mentes. Ha a platina nagy részét CO fedi, a Mo (VI) redukciója Mo (IV)-ra nem megy végbe. Ez azt jelenti, hogy a felületi Mo (VI)-nek a redukálása nagy mennyiségű hidrogént igényel hidrogén átlépés formájában és/vagy a CO borítás alól felszabaduló platina részecskékről töltés átlépés formájában [103]. Fontos, hogy az adszorbeált CO teljesen csak 600-800 mV között távolítható el (jóval az “előcsúcs” potenciálja felett).

A 40. A ábrán bemutatott 1-4. görbék mérése után Ar-t buborékoltattam keresztül a mérőcellán, és 20 ciklikus voltammogramot rögzítettem ismét a CO mentes elektrolit oldatban, de most már 650 mV-ig polarizálva a munkaelektrodot. Az 40. B ábrán már a 2-3. ciklusban megfigyelhetjük a platina felületén gyengén kötött hidrogén adszorpciójának/deszorpciójának megfelelő csúcsok, valamint a Mo redoxi csúcsok megjelenését. A 4. ciklusban az erősen kötődő hidrogén adszorpciójának/deszorpciójának csúcsai is elkezdnek megjelenni. Ez a kísérlet rávilágít, hogy már a potenciál határ 650 mV-ig történő növelésével megkezdődik az erősen adszorbeált CO oxidációja, és ennek következtében az oxidált molibdén újra redukálható.

A 41. A ábra összehasonlítja a Pt/Pt elektród tiszta és 5×10^{-4} M Mo (VI) prekursor vegyületet tartalmazó 0,5 M H_2SO_4 oldatban rögzített ciklikus voltammogramját. Amint azt a fentiekben leírtam és a 41. A ábrán bemutattam, a Mo-Pt/Pt elektród ciklikus voltammogramjának jellemzője a molibdén redoxi csúcspár megjelenése (lásd a 2. görbét) a Pt/Pt elektróddal összehasonlítva. Ebből az összehasonlításból nyilvánvalóan látszik, hogy a molibdén leválasztása után a hidrogén adszorpció/deszorpció csúcsok enyhe csökkenése is megfigyelhető.



41. ábra: A Pt/Pt elektród ciklikus voltammogramja 0,5 M H_2SO_4 -ban (1. görbe), 5×10^{-4} M Mo (VI) tartalmú 0,5 M H_2SO_4 -ban (2. görbe), 5×10^{-4} M Mo (VI) –tartalmú és CO-val telített H_2SO_4 -ban (3. görbe), 10^{-3} M Mo (VI) tartalmú és CO-val telített 0,5 M H_2SO_4 -ban (4. görbe). 10 mV/s, $T=25^\circ\text{C}$

Ez a viselkedés összhangban van a Pt/Pt elektród felületére irreverzibilisen levált molibdén mennyiségével.

A 41. B ábra a Mo-Pt/Pt elektród ciklikus voltammogramjának alakjának változását mutatja az elektrolit CO-val történő telítése előtt (2. görbe) és után (3. görbe). Mivel a CO-val telített elektrolitban a CO blokkolja a katalitikus platina helyeket, a

hidrogén adszorpció/s/desorpció csúcsok nem figyelhetők meg (41. B ábra 3. görbe). A Mo-Pt/Pt elektród CO-val telített elektrolitban rögzített voltammogramja a molibdén tartalmú platina katalizátorokon is megfigyelt oxidációs jellemzőket mutatja: a fő anódos áram csúcsot és több kisebb átfedő „előcsúcsot” 200 és 600 mV között (3. görbe). Meg kell azonban említeni, hogy a Mo-Pt/Pt elektródon megfigyelt anódos fő áramcsúcs helyzete kb. 150 mV-tal pozitívabb potenciálra tolódott összehasonlítva a Pt/75Ti_(1-x)Mo_xO₂-25C katalizátorokkal.

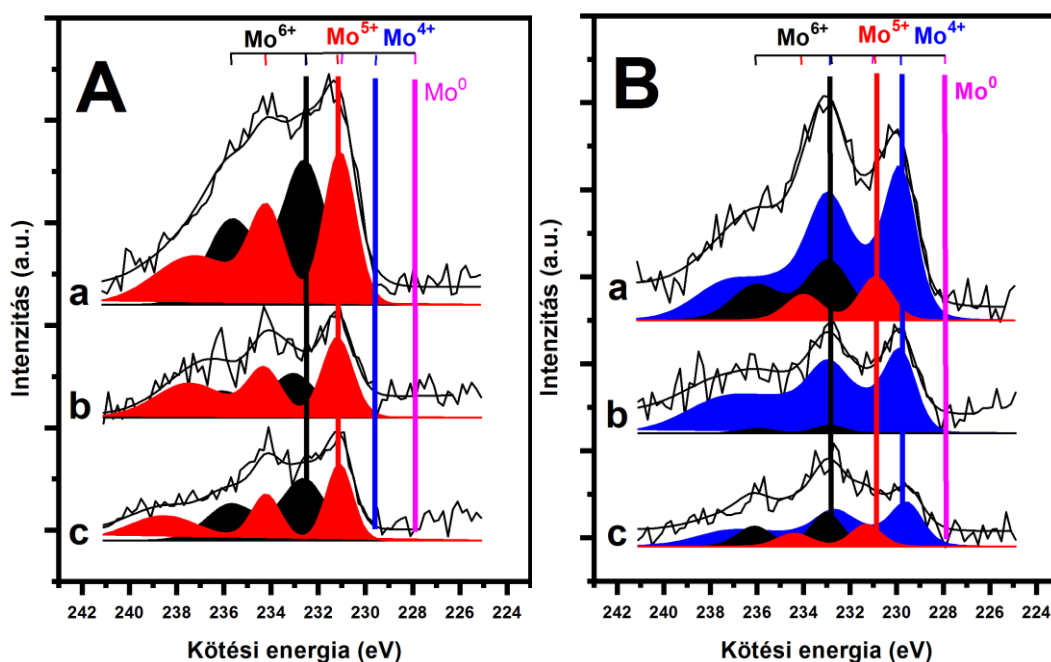
A különböző mennyiségű leválasztott felületi molibdént tartalmazó Mo-Pt/Pt elektródok CO_{ads} elektrooxidációs viselkedésének összehasonlítása az elektród megnövekedett CO-tűrő képességét mutatja nagyobb molibdén tartalom esetén (41. C ábra 3. és 4. görbéjének összehasonlítása). Amint a 41. C ábrán látható, a megnövelt molibdén tartalmú Mo-Pt/Pt elektródon erősen kötött CO elektrooxidációjának megfelelő fő anódos áramcsúcs helyzete kevésbé pozitív potenciál értékek felé mozdult el (4. görbe), az 5x10⁻⁴ M Mo prekursor vegyületet tartalmazó elektrolitban mért elektróddal összehasonlítva (3. görbe). Emellett meg kell említeni, hogy a nagyobb molibdén tartalmú Mo-Pt/Pt elektród viselkedése erősen hasonlít a molibdén tartalmú kompozit hordozós platina katalizátorokon megfigyeltre.

5.2.4.4. Mo-Pt felületek fotoelektron spektroszkópiai analízise

A molibdénrel módosított platina elektródok tulajdonságaira vonatkozó további információk kinyerése érdekében röntgen fotoelektron spektroszkópiai kísérleteket végeztünk. A mintákat sima polikristályos platina elektród felületének 50 mV-on történő molibdénrel való telítésével állítottuk elő. A molibdén leválasztás után a platina lemezt az első esetben 50 mV-on vettük ki az elektrokémiai cellából (42. A ábra *a* görbe), a második esetben eltávolítottuk a felületi molibdén réteg egy részét 600 mV-ra történő polarizálással (42. A ábra *b* görbe), a harmadik esetben pedig 1000 mV-ra történő polarizálással (42. A ábra *c* görbe), az elektrokémiai cellából történő kivétel előtt. A nem kívánt oxidáció és levegőből történő egyéb szennyezés elkerülése érdekében ezeket a mintákat is víz alatt vittük a spektrométerhez, azonban itt is elkerülhetetlen volt a levegővel való érintkezés néhány percig.

A 42. A ábra *a* Mo 3d spektrumát mutatja a mérés elején. Az előkészítési körülményektől függetlenül mindhárom mintában Mo⁶⁺ és Mo⁵⁺ ionállapotnak megfelelő járulékok figyelhetők meg 232,5 és 231,1 eV kötési energiáknál [95]. A minta mozgatása során könnyen előfordulhatott bizonyos mértékű oxidáció a levegővel

való érintkezés és a víz oldott oxigéntartalmának köszönhetően, aminek következtében különböző Mo oxidációs állapotok alakultak ki. A molibdénrel a felületén telített minta (42. A ábra *a* görbe) spektrumában domináns a Mo^{5+} járulék jelenléte. A redukív leválasztás hatására a kiindulási prekursor vegyület +6-os oxidációs állapotból redukáltabb állapotba kerül jó összhangban az elektrokémiai eredményekkel. Az XPS adatok megerősítik, hogy az adszorbeált molibdén egy része az elektród felületén marad még az 1000 mV-ig történő polarizáció ellenére is (42. A ábra *c* görbe). A molibdén oxidatív kezelése után, azaz mind a 600 mV-ig, mind az 1000 mV-ig történő polarizáció esetében, az XP spektrumokban továbbra is jelentős a Mo^{5+} állapot hozzájárulása, bár a $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{6+}$ arány talán mintha csökkenne. Hangsúlyos különbség azonban nincs a minták között, ami minden bizonnyal a levegőn történő szállítás fent részletezett oxidációs folyamatainak köszönhető. Akaratlanul ugyan, de az 50 mV-on tartott minta is ugyanolyan mértékben oxidálódott, mint a másik kettő.



42. ábra: A Mo/Pt modell minták Mo 3d spektruma az adatgyűjtés elején (A) és 1 órá s röntgensugárzásnak való kitettsé g után (B). (a) görbe: teljes borításig, 50 mV-on történő molibdén leválasztás után; (b) görbe: az oldható molibdén 600 mV-on történő eltávolítása után; (c) görbe az oldható molibdén 1000 mV-on történő eltávolítása után.
■: Mo^0 , ■: Mo^{4+} , ■: Mo^{5+} , ■: Mo^{6+} .

Az adszorbeált molibdén könnyű reverzibilis oxidációját a minta jelentős sugárzási érzékenysége is jelzi. Amint az a 42. B ábrán látható, az 1 órá s

röntgensugárzás a nagyobb oxidációs állapotú molibdén-oxidok jelentős részét Mo^{4+} állapotba viszi. Megfigyeléseink szerint az 1000 mV-ra történő polarizációval kapott minta valamivel jobban ellenállt a röntgensugárzásnak.

A Mo és Pt csúcsintenzitási adatok mennyiségi értékelése becslést adhat a molibdén ionok felületi koncentrációjára. Az 50 mV-on történő leválasztás után eltávolított minta esetén ez $2,7 \times 10^{14}$ Mo atom/cm² volt, ami alapján a leválasztott molibdén mennyisége körülbelül 0,2 monoréteg (1 monoréteg körülbelül $1,3 \times 10^{15}$ atom/cm², a polikristályos platina felületi atomsűrűségének megfelelően). A pozitívabb potenciálokig történő polarizáció valóban jelentősen csökkenti a molibdén felületi koncentrációját: a 600 mV-ig polarizált mintán $1,5 \times 10^{14}$ atom/cm² (0,11 monoréteg) az 1000 mV-ig polarizált minta esetében $1,2 \times 10^{14}$ atom/cm² (0,9 monoréteg) a molibdén felületi koncentrációja.

6. Összefoglaló

Doktori munkám során titán-molibdén vegyes-oxid-aktív szén kompozit hordozós platina elektrokatalizátorok előállításával és vizsgálatával foglalkoztam.

Módszert dolgoztam ki különböző összetételű kompozit anyagok előállítására. Kimutattam, hogy a $\text{Ti/Mo}=80/20$ atomi aránnyal jellemzett összetétel mellett a molibdén teljes mértékben beépül a titán-dioxid rutil rácsba. Az ennél több molibdént tartalmazó rendszerekben azonban megjelenik a be nem épült, szegregált molibdén-oxid is. Úgy tűnik, hogy a molibdén beépülés mértékének maximuma van az általam alkalmazott körülmények között. A kompozit anyagokat katalizátor hordozóként használva, különböző mennyiségű platinát tartalmazó elektrokatalizátorokat állítottam elő. Kimutattam, hogy a különböző molibdén tartalmú minták stabilitása a beépülés mértékétől, és nem a molibdén mennyiségétől függ.

Kimutattam, hogy a $\text{Pt/Ti}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_2\text{-C}$ katalizátorok felületén az adszorbeált szén-monoxid elektrooxidációja már kivételesen alacsony potenciál értéken (50 mV) megkezdődik. Ez a potenciál érték 530 illetve 150 mV-tal kisebb, mint a referencia Pt/C és PtRu/C katalizátoron mért kiindulási potenciál. Ez a jelenség a Pt és a vegyes-oxid redukálható ionos felületi Mo képződményei közötti határfelületi aktív helyek kialakulásával magyarázható.

Kimutattam, hogy a molibdén tartalmú hordozós platina katalizátorok CO_{ads} -stripping voltammetriás mérései során kapott voltammogramokon látható úgynevezett szén-monoxid oxidációs előcsúcs legalább két oxidációs folyamathoz köthető: a felületi molibdén képződményekkel atomi közelségben lévő platinán gyengén kötött szén-monoxid oxidációjához, és a felületi molibdén oxidációjához (Mo^{6+} állapotba). A gyengén kötött szén-monoxid eltávolítása után a felszabadult platina felületen hidrogén adszorpció és oxidáció játszódhat le. A molibdén oxidációja után (400 mV-nál pozitívabb potenciálra történő polarizáció) megszűnik a katalizátor alacsony potenciálon tapasztalt szén-monoxid oxidációs képessége. Az alacsony potenciálon tapasztalt szén-monoxid oxidációs képesség csak a teljes platina felületet borító szén-monoxid réteg eltávolítását követően, a molibdén visszaredukálása esetén áll vissza.

Pt-Mo modellfelületek vizsgálata során kimutattam, hogy platina elektródra leválasztott molibdén monoréteg kb. 20-25 %-a irreverzibilisen kötődik a felületen még a (VI) állapotba történő (550 mV-nál pozitívabb potenciálra történő polarizáció)

oxidációt követően is. Ez a borítottság elegendő a platina felület szén-monoxid-tűrő képességének jelentős növeléséhez. Csak a +4 oxidációs állapotú molibdént tartalmazó platina felület aktív az alacsony potenciálon végbemenő szén-monoxid oxidációban. Az irreverzibilisen kötött, 550 mV-nál pozitívabb potenciálon +6 állapotban lévő molibdén visszaredukálható, és így a katalizátor aktivitása helyreállítható. Ehhez a redukcióhoz azonban szén-monoxid mentes platina felület szükséges.

Elektrokémiai mérésekkel és tüzelőanyag-elem vizsgálatokkal is bizonyítottam, hogy a $\text{Pt/Ti}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_2\text{-C}$ katalizátorok az alacsony potenciálon történő szén-monoxid oxidációban előnyösebb tulajdonságokkal rendelkeznek, mint az irodalomban általában legjobb szén-monoxid-tűrő referencia-katalizátorként hivatkozott, kereskedelmi forgalomban kapható szénhordozós platina-ruténium.

A saját készítésű katalizátor kisebb mértékű degradációt mutatott a ruténium tartalmúhoz képest.

7. Summary

During my PhD work, I have been involved in the preparation and characterization of titanium-molybdenum mixed oxide-activated carbon composite supported platinum electrocatalysts.

Method for producing composite materials with different compositions was developed. It was shown that in case of the sample with Ti/Mo=80/20 atomic ration, molybdenum is fully incorporated into the titanium-dioxide rutile structure. However, in systems containing more molybdenum, unincorporated, segregated molybdenum oxide also appeared. The degree of molybdenum incorporation seems to have maximum by the applied conditions. It was shown that the stability of samples with different molybdenum content depends on the degree of incorporation and not on the amount of molybdenum. Electrocatalysts with different platinum loadings by using the composite materials as catalyst supports were prepared.

It was demonstrated that the electrooxidation of adsorbed carbon-monoxide on the surface of $\text{Pt/Ti}_{(1-x)}\text{Mo}_x\text{O}_2\text{-C}$ catalysts starts at an exceptionally low potential value (ca. 50 mV). This is 530 and 150 mV less positive than that on the reference P/C and PtRu/C catalysts. This can be explained by the formation of active sites consisted of Pt and reducible ionic Mo surface species of mixed oxide.

It was shown that the so-called carbon monoxide oxidation pre-peak on the voltammograms obtained during CO_{ads} -stripping voltammetry measurements of platinum catalyst with molybdenum containing support can be assigned to at least two oxidation processes: to the oxidation of the carbon monoxide weakly adsorbed on the platinum located in atomic closeness to Mo surface species and to the oxidation of molybdenum surface species. After removal of the weakly bonded carbon-monoxide, hydrogen adsorption and oxidation may occur on the CO free platinum surface. Due to the oxidation of molybdenum (polarization to a potential of more positive than 400 mV), the ability of the catalyst to oxidize the carbon monoxide at low potential is eliminated. It can be restored only after the removal of the carbon monoxide layer covering the entire platinum surface.

Upon investigation of molybdenum modified platinum model surfaces, it was demonstrated that approx. 20-25 % of the initial molybdenum monolayer deposited on the platinum electrode is irreversibly bound to the surface even after oxidation to (VI)

(by polarization to a potential of more positive than 550 mV). This deposited Mo partial monolayer is enough to significantly increase the carbon monoxide tolerance of the Pt surface. It was shown that only Pt model surface containing Mo (IV) is active in low potential CO oxidation. The irreversibly bound molybdenum oxidized to the (VI) state at a potential more positive than 550 mV can be re-reduced and the activity of the Pt-Mo catalytic surfaces can be restored. However, the reduction requires clean, CO-free Pt surface.

It was proved by electrochemical and single fuel cell test measurements that the Pt/Ti_(1-x)Mo_xO₂-C catalysts have more advantageous properties in low-potential carbon monoxide oxidation reaction compared to the state-of-the-art CO-tolerant commercially available PtRu/C catalyst. The Ti_{0.8}Mo_{0.2}O₂-C composite supported Pt electrocatalysts showed significantly less degradation compared to the PtRu/C.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik segítségükkel hozzájárultak kutatómunkám elvégzéséhez és dolgozatom megszületéséhez.

Szeretném megköszönni témavezetőmnek, Dr. Tompos Andrásnak, hogy lehetővé tette számomra ennek a munkának az elkészítését, és végig segítette azt.

Külön köszönöm Dr. Borbáth Irinának, hogy lelkiismeretesen felügyelte és segítette a munkámat.

Köszönöm Dr. Tóth Emíliaának is a sok segítséget, és hogy más kutatási témákba is betekintést nyerhettem.

Hálával tartozom Dr. Bakos Istvánnak, amiért bármikor fordulhattam hozzá, mindig türelemmel segített.

Köszönöm az XPS méréseket és az írásművek lektorálásait Dr. Pászti Zoltánnak.

Munkám során nyújtott segítségét köszönöm Dr. Szijjártó Gábornak, Turi Ildikónak és Szijjártóné Majrik Katalinnak.

Köszönöm Dr. Németh Péternek, valamint az MTA EI MFA munkatársának, Dr. Sáfrán Györgynek az a TEM mérések során nyújtott segítségét.

Köszönöm az XRD mérésekben és kiértékelésekben nyújtott segítségét Dr. Sajó Istvánnak és Dr. Bálint Szabolcsnak.

Köszönöm Dr. Hegedűs Mihálynak a TPR méréseket.

Köszönöm a Megújuló Energia Kutatócsoport többi munkatársának és minden további kollégámnak, hogy barátságos és segítőkész hozzáállásukkal, támogatásukkal szintén hozzájárultak munkámhoz.

Végül, de nem utolsó sorban hálásan köszönöm családomnak, hogy végig támogattak, megértőek voltak, és megteremtették a munkámhoz szükséges nyugodt és biztos hátteret.

Irodalomjegyzék

- [1] B. Viswanathan, M. Aulice Scibioh, *Fuel Cells: Principles and Applications*, (2008)
- [2] Carrette, L., Friedrich, K. A., Stimming, U., *Fuel Cells - Fundamentals and Applications* (2001)
- [3] G. Hoogers et.al, *Fuel Cell Technology Handbook*, (2000)
- [4] Hydrogen Scaling Up, 2017, www.hydrogencouncil.com (Megtekintve: 2019.04.09.)
- [5] Hydrogen Analysis Resource Center: Merchant Liquid and Compressed Gas Hydrogen Production Capacity in Europe by Company and Location; <https://h2tools.org/hyarc/hydrogen-production> (Megtekintve: 2019.04.09.)
- [6] <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production> (Megtekintve: 2019.04.09.)
- [7] S. Gottesfeld, J. Pafford; *A new approach to the problem of carbon monoxide poisoning in fuel-cells operating at low temperatures*; Journal of the Electrochemical Society 135 (1988), p: 2651.
- [8] K. Kolbrecka, J. Przyluski; *Sub-stoichiometric titanium oxides as ceramic electrodes for oxygen evolution-structural aspects of the voltammetric behaviours of Ti_nO_{2n-1}* ; Electrochim. Acta 39 (1994) p: 1591.
- [9] H.-F. Oetjen, V. M. Schmidt, U. Stimming and F. Trila.; *Performance Data of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using H_2/CO as Fuel Gas*; Journal of the Electrochemical Society 143 (1996) p: 3838-3842.
- [10] J. Divisek, H.-F. Oetjen, V. Peinecke, V. M. Schmidt and U. Stimming; *Components for PEM fuel cell systems using hydrogen and CO containing fuels*; Electrochim. Acta 43 (1998) p: 3811-3825
- [11] R. J. Bellows, E. Marucchi-Soos, R. P. Reynolds; *The mechanism of CO mitigation in proton exchange membrane fuel cells using dilute H_2O_2 in the anode humidifier*; Electrochemical and Solid-State Letters 1 (1998) p: 69-70
- [12] Elezović N.R., Gajić-Krstajić Lj.M., Vračar Lj.M., Krstajić N.V.; *Effect of chemisorbed CO on $MoOx-Pt/C$ electrode on the kinetics of hydrogen oxidation reaction*; Int. J. Hydrogen Energy 35 (2010) p: 12878-12887.

- [13] Santiago E.I., Batista M.S., Assaf E.M., Ticianelli E.A.; *Mechanism of CO Tolerance on Molybdenum-Based Electrocatalysts for PEMFC*; J. Electrochem. Soc. 151 (7) (2004) p: A944-A949.
- [14] Muhamad E.N., Takeguchi T., Wang F., Wang G., Yamanaka T., Ueda W.; *A Comparative Study of Various Prepared Carbon-Supported Pt/MoO_x Anode Catalysts for a Polymer Electrolyte Fuel Cell*; J Electrochem Soc 156 (2009): B1361-B1368.
- [15] Yan Z., Xie J., Jing J., Zhang M., Wei W., Yin S.; *MoO₂ nanocrystals down to 5 nm as Pt electrocatalyst promoter for stable oxygen reduction reaction*. Int. J. Hydrogen Energy 37 (2012) p: 15948-15955.
- [16] Martins P.F.B.D., Ticianelli E.A.; *Electrocatalytic Activity and Stability of Platinum Nanoparticles Supported on Carbon-Molybdenum Oxides for the Oxygen Reduction Reaction*; Chem. electrochem. 2(9) (2015) p: 1298-1306.
- [17] Micoud F., Maillard F., Bonnefont A., Job N., Chatenet M.; *The role of the support in CO_{ad} monolayer electrooxidation on Pt nanoparticles: Pt/WO_x vs. Pt/C*; Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) p: 1182–1193.
- [18] Pereira L.G.S., Paganin V.A., Ticianelli E.A.; *Investigation of the CO tolerance mechanism at several Pt-based bimetallic anode electrocatalysts in a PEM fuel cell*; Electrochim. Acta. 54 (2009) p:1992-1998.
- [19] Borbath I., Guban D., Bakos I., Paszti Z., Gajdos G., Sajó I.E., Vass Á., Tompos A.; *Exclusive formation of alloy phases via anchoring technique- From bimetallic catalysts to electrocatalysis*; Catal. Today 306 (2018) p: 58-70.
- [20] Gubán D., Tompos A., Bakos I., Pászti Z., Gajdos G., Sajó I.E., Borbáth I.; *CO oxidation and oxygen reduction activity of bimetallic Sn-Pt electrocatalysts on carbon: effect of the microstructure and the exclusive formation of the Pt₃Sn alloy*. React. Kinet. Mech. Cat 121 (2017) p: 43-67.
- [21] Mukerjee S., Lee S.J., Ticianelli E.A., McBreen J., Grgur B.N., Markovic N.M., Ross P.N., Giallombardo J.R., De Castro E.S.; *Investigation of enhanced CO tolerance in proton exchange membrane fuel cells by carbon supported PtMo alloy catalyst*; Electrochem. Solid State Lett. 2 (1) (1999) p:12–15.
- [22] Grgur B.N., Markovic N.M., Ross P.N.; *The electro-oxidation of H₂ and H₂/CO mixtures on carbon-supported Pt_xMo_y alloy catalysts*; J. Electrochem. Soc. 146 (1999) p: 1613–1619.

- [23] Papakonstantinou G., Paloukis F., Siokou A., Neophytides S.G.; *The electrokinetics of CO oxidation on Pt₄Mo(20wt%)/C interfaced with Nafion membrane*; J. Electrochem. Soc. 154 (10) (2007) p: B989–B997.
- [24] Mukerjee S., Urian R.C., Lee S.J., Ticianelli E.A., McBreen J.; *Electrocatalysis of CO tolerance by carbon-supported PtMo electrocatalysts in PEMFCs*. J. Electrochem. Soc. 151 (2004) p: A1094-A1103.
- [25] Papageorgopoulos D.C., Keijzer M., de Bruijn F.A.; *The inclusion of Mo, Nb and Ta in Pt and PtRu carbon supported 3 electrocatalysts in the quest for improved CO tolerant PEMFC anodes*; Electrochim. Acta. 48 (2002) p: 197-204.
- [26] Lee S.A., Park K.W., Choi J.H., Kwon B.K., Sung Y.E.; *Nanoparticle Synthesis and Electrocatalytic Activity of Pt Alloys for Direct Methanol Fuel Cells*; J. Electrochem. Soc. 149(10) (2002) p: A1299-A1304.
- [27] Gasteiger H.A., Markovic N.M., Ross P.N., Jr.; *H₂ and CO Electrooxidation on Well-Characterized Pt, Ru, and Pt-Ru. I. Rotating Disk Electrode Studies of the Pure Gases Including Temperature Effects*; J. Phys. Chem. 99 (1995) p: 8290-8301.
- [28] Ross P.N., Jr., Kinoshita K., Scarpellino A.J., Stonehart P.; *Electrocatalysis on binary alloys. II. Oxidation of molecular hydrogen on supported Pt + Ru alloys*; J. Electroanal. Chem. 63 (1975) p: 97-110.
- [29] Huang S.Y., Chang C.M., Wang K.W., Yeh C.T.; *Promotion of platinum-ruthenium catalyst for electrooxidation of methanol by crystalline ruthenium dioxide*; Chem. Phys. Chem. 8 (2007) p: 1774-1777.
- [30] Jones S., Trdsree K., Sawangphruk M., Foord J.S., Thompsett D., Tsang S.C.E.; *Promotion of Direct Methanol Electro-oxidation by Ru Terraces on Pt by using a Reversed Spillover Mechanism*; Chem. Cat. Chem. 2 (2010) p: 1089-1095.
- [31] Takasu Y., Kawaguchi T., Sugimoto W., Murakami Y.; *Effects of the surface area of carbon support on the characteristics of highly-dispersed Pt-Ru particles as catalysts for methanol oxidation*; Electrochim. Acta 48 (2003) p: 3861-3868.
- [32] Grgur B.N., Zhuang G., Markovic N.M., Ross P.N.; *Electrooxidation of H₂/CO mixtures on a well-characterized Pt₇₅Mo₂₅ alloy surface*; J. Phys. Chem. B 101 (1997) p: 3910-3913.

- [33] Grgur B.N., Markovic N.M., Ross P.N.; *Electrooxidation of H₂, CO, and H₂/CO mixtures on a well-characterized Pt₇₀Mo₃₀ bulk alloy electrode*; J. Phys. Chem. B 102 (1998) p: 2494-2501.
- [34] Dos Anjos D.M., Kokoh K.B., Léger J.M., De Andrade A.R., Olivi P., Tremiliosi-Filho G.; *Electrocatalytic oxidation of ethanol on Pt-Mo bimetallic electrodes in acid medium*; J. Appl. Electrochem. 36 (2006) p: 1391–1397.
- [35] Igarashi H., Fujino T., Zhu Y., Uchida H., Watanabe M.; *CO tolerance of Pt alloy electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cells and the detoxification mechanism*; Phys. Chem. Chem. Phys. 3 (2001) p: 306–314.
- [36] Takabatake Y., Noda Z., Lyth S.M., Hayashi A., Sasaki K.; *Cycle durability of metal oxide supports for PEFC electrocatalysts*; Int. J. Hydrogen Energy 39 (2014) p: 5074–5082.
- [37] Micoud F., Maillard F., Gourgaud A., Chatenet M.; *Unique CO-tolerance of Pt-WO_x materials*; Electrochem. Commun. 11 (2009) p: 651–654.
- [38] Ioroi T., Akita T., Yamazaki S., Siroma Z., Fujiwara N., Yasuda K.; *Comparative study of carbon-supported Pt/Mo-oxide and PtRu for use as CO-tolerant anode catalysts*; Electrochim. Acta. 52 (2006) p: 491-498.
- [39] Ma L., Zhao X., Si F., Liu C., Liao J., Liang L., Xing W.; *A comparative study of Pt/C and Pt-MoO_x/C catalysts with various compositions for methanol electro-oxidation*; Electrochim. Acta. 55 (2010) p: 9105-9112.
- [40] Elezović N.R., Babić B.M., Radmilović V.R., Gojković S.Lj., Krstajić N.V., Vračar Lj.M.; *Pt/C doped by MoO_x as the electrocatalyst for oxygen reduction and methanol oxidation*. J. Power Sources 175 (2008) p: 250-255.
- [41] Pozio A., Giorgi L., Antolini E., Passalacqua E.; *Electrooxidation of H₂ on Pt/C, Pt-Ru/C and Pt-Mo/C anodes for polymer electrolyte fuel cell*; Electrochim. Acta 46 (2000) p: 555-561.
- [42] Maillard F., Peyrelade E., Soldo-Olivier Y., Chatenet M., Chaînet E., Faure R.; *Is carbon-supported Pt-WO_x composite a CO-tolerant material?*; Electrochim Acta 52 (2007) p: 1958-1967.
- [43] Li R., Hao H., Huang T., Yu A.; *Electrodeposited Pd-MoO_x catalysts with enhanced catalytic activity for formic acid electrooxidation*; Electrochim. Acta 76 (2012) p: 292-299.
- [44] Vellacheri R., Unni S.M., Nahire S., Kharul U.K., Kurungot S.; *Pt-MoO_x-carbon nanotube redox couple based electrocatalyst as a potential partner with*

- polybenzimidazole membrane for high temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell applications*; Electrochim. Acta 55 (2010) p: 2878-2887.
- [45] Ordóñez L.C., Roquero P., Sebastian P.J., Ramírez J.; *CO oxidation on carbon-supported PtMo electrocatalysts: Effect of the platinum particle size*; Int. J. Hydrogen Energy, 32 (2007) p: 3147-3153.
- [46] Ioroi T., Yasuda K., Siroma Z., Fujiwara N., Miyazaki Y.; *Enhanced CO-tolerance of carbon supported platinum and molybdenum oxide anode catalyst*; J. Electrochem. Soc. 150 (2003) p: A1225–A1230.
- [47] Martínez-Huerta M.V., Rodríguez J.L., Tsiouvaras N., Pena M.A., Fierro J.L.G., Pastor E.; *Novel synthesis method of CO-tolerant PtRu-MoO_x nanoparticles: structural characteristics and performance for methanol electrooxidation*; Chem. Mater. 20 (2008) p: 4249-4259.
- [48] Aguiar A.C.R., Olivi P.; *Characterization and voltammetric behavior of Pt_yMo_zO_x C electrodes prepared by the thermal decomposition of polymeric precursors*; J. Power Sources 195 (2010) p: 3485–3489.
- [49] Lebedeva N.P., Janssen G.J.M.; *On the preparation and stability of bimetallic PtMo/C anodes for proton-exchange membrane fuel cells*. Electrochim. Acta 51 (2005) p: 29–40.
- [50] Mukerjee S., Urian R.C.; *Bifunctionality in Pt alloy nanocluster electrocatalysts for enhanced methanol oxidation and CO tolerance in PEM fuel cells: electrochemical and in situ synchrotron spectroscopy*; Electrochim. Acta 47 (2002) p: 3219–3231.
- [51] Hu J.E., Liu Z., Eichhorn B.W., Jackson G.S.; *CO tolerance of nano-architected Pt-Mo anode electrocatalysts for PEM fuel cells*; Int. J. Hydrogen Energy 37 (2012) p: 11268–11275.
- [52] Liu Z., Hu J.E., Wang Q., Gaskell K., Frenkel A.I., Jackson G.S., Eichhorn B.; *PtMo alloy and MoO_x@Pt Core-Shell nanoparticles as highly CO-tolerant electrocatalysts*; J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) p: 6924-6925.
- [53] Horkans J., Shafer M.W.; *Effect of orientation, composition, and electronic factors in the reduction of O₂ on single crystal electrodes of the conducting oxides of molybdenum and tungsten*; J. Electrochem. Soc. 124 (1977) p: 1196-1202.

- [54] Zhang Z., Liu J., Gu J., Su L., Cheng L.; *An overview of metal oxide materials as electrocatalysts and supports for polymer electrolyte fuel cells*; Energy Environ. Sci. 7 (2014) p: 2535–2558.
- [55] De Rosa .L, Tomachuk C.R., Springer J., Mitton D.B., Saiello S., Bellucci F.; *The wet corrosion of molybdenum thin film. Part I: Behavior at 25°C*; Mater. Corros. 55 (2004) p: 602-609.
- [56] Borgschulte A., Sambalova O., Delmelle R., Jenatsch S., Hany R., Nüesch F.; *Hydrogen reduction of molybdenum oxide at room temperature*; Sci. Rep. 7 (2017) Article number: 40761; doi: 10.1038/srep40761
- [57] Wang Y., Fachini E.R., Cruz G., Zhu Y., Ishikawa Y., Colucci J.A., Cabrera C.R.; *Effect of surface composition of electrochemically codeposited platinum/molybdenum oxide on methanol oxidation*; J. Electrochem. Soc. 148 (2001) p: C222-C226.
- [58] Saji V.S., Lee C.W.; *Molybdenum, molybdenum oxides, and their electrochemistry*; ChemSusChem 5 (7) (2012) p: 1146–1161.
- [59] Mayrhofer K.J.J., Hartl K., Juhart V., Arenz M.; *Degradation of Carbon-Supported Pt Bimetallic Nanoparticles by Surface Segregation*; J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) p: 16348-16349.
- [60] Gubán D., Borbáth I., Pászti Z., Sajó I.E., Drotár E., Hegedűs M., Tompos A.; *Preparation and characterization of novel $Ti_{0.7}W_{0.3}O_2$ -C composite materials for Pt-based anode electrocatalysts with enhanced CO tolerance*; Appl. Catal. B Environ. 174 (2015) p: 455-470.
- [61] Kim J.H., Ishihara A., Mitsushima S., Kamiya N., Ota K.I.; *Catalytic activity of titanium oxide for oxygen reduction reaction as a non-platinum catalyst for PEFC*; Electrochim. Acta 52 (2007) p: 2492-2497.
- [62] Lv Q., Yin M., Zhao X., Li C., Liu C., Xing W.; *Promotion effect of TiO_2 on catalytic activity and stability of Pt catalyst for electrooxidation of methanol*; J. Power Sources 218 (2012) p: 93-99.
- [63] Huang J., Zang J., Zhao Y., Dong L., Wang Y.; *One-step synthesis of nanocrystalline TiO_2 -coated carbon nanotube support for Pt electrocatalyst in direct methanol fuel cell*; Mater. Lett. 137 (2014) p: 335-338.
- [64] Vogel W., Timperman L., Alonso-Vante N.; *Probing metal substrate interaction of Pt nanoparticles: Structural XRD analysis and oxygen reduction reaction*; Appl. Catal. A: General 377 (2010) p: 167-173.

- [65] Liu X., Chen J., Liu G., Zhang L., Zhang H., Yi B.; *Enhanced long-term durability of proton exchange membrane fuel cell cathode by employing Pt/TiO₂/C catalysts*; J. Power Sources 195 (2010) p: 4098-4103.
- [66] von Kraemer S., Wikander K., Lindbergh G., Lundblad A., Palmqvist A.E.C.; *Evaluation of TiO₂ as catalyst support in Pt-TiO₂/C composite cathodes for the proton exchange membrane fuel cell*; J. Power Sources 180 (2008) p: 185-190.
- [67] Bauer A., Song C., Ignaszak A., Hui R., Zhang J., Chevallier L., Jones D., Rozière J.; *Improved stability of mesoporous carbon fuel cell catalyst support through incorporation of TiO₂*; Electrochim. Acta 55 (2010) p: 8365-8370.
- [68] Huang S.Y., Ganesan P., Popov B.N.; *Titania supported platinum catalyst with high electrocatalytic activity and stability for polymer electrolyte membrane fuel cell*; Appl. Catal. B Environ. 102 (2011); p: 71-77.
- [69] Hakamizadeh M., Afshar S., Tadjarodi A., Khajavian R., Fadaie M.R., Bozorgi B.; *Improving hydrogen production via water splitting over Pt/TiO₂/activated carbon nanocomposite*; Int. J. Hydrogen Energy 39 (2014) p: 7262-7269.
- [70] N. Rajalakshmi, N. Lakshmi; K.S. Dhathathreyan; *Nano titanium oxide catalyst support for proton exchange membrane fuel cells*; Int. J. Hydrogen Energy 33 (2008) p: 7521-7526.
- [71] Grätzel M.; *Photoelectrochemical cell*; Nature 414 (2001) p: 338-344.
- [72] Fujishima A., Honda K.; *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*; Nature 238 (1972) p: 37-38.
- [73] Wang D., Subban C.V., Wang H., Rus E., DiSalvo F.J., Abruña H.D.; *Highly Stable and CO-Tolerant Pt/Ti_{0.7}W_{0.3}O₂ Electrocatalyst for Proton-Exchange Membrane Fuel Cells*; J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) p: 10218-10220.
- [74] Chevallier L., Bauer A., Cavaliere S., Hui R., Rozière J., Jones D.J.; *Mesoporous Nanostructured Nb-Doped Titanium Dioxide Microsphere Catalyst Supports for PEM Fuel Cell Electrodes*; ACS Appl. Mater. Interfaces 4 (2012) p: 1752-1759.
- [75] Elezović N.R., Babić B.M., Gajić-Krstajić Lj., Radmilović V., Krstajić N.V., Vračar L.J.; *Synthesis, characterization and electrocatalytical behavior of Nb-TiO₂/Pt nanocatalyst for oxygen reduction reaction*; J. Power Sources 195 (2010) p: 3961-3968.
- [76] Do T.B., Cai M., Ruthkosky M.S., Moylan T.E.; *Niobium-doped titanium oxide for fuel cell application*; Electrochim. Acta 55 (2010) p: 8013-8017.

- [77] Kumar A., Ramani V.; *Ta_{0.3}Ti_{0.7}O₂ Electrocatalyst Supports Exhibit Exceptional Electrochemical Stability*; J. Electrochem. Soc. 160 (2013) p: F1207-F1215.
- [78] Subban C.V., Zhou Q., Hu A., Moylan T.E., Wagner F.T., DiSalvo F.J.; *Sol-Gel Synthesis, Electrochemical Characterization, and Stability Testing of Ti_{0.7}W_{0.3}O₂ Nanoparticles for Catalyst Support Applications in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells*; J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) p: 17531-17536.
- [79] Ho V.T.T., Pan C.J., Rick J., Su W.N., Hwang B.J.; *Nanostructured Ti_{0.7}W_{0.3}O₂ Support Enhances Electron Transfer to Pt: High-Performance Catalyst for Oxygen Reduction Reaction*; J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) p: 11716-11724.
- [80] Nguyen T.T., Ho V.T.T., Pan C.J., Liu J.Y., Chou H.L., Rick J., Su W.N., Hwang B.J.; *Synthesis of Ti_{0.7}W_{0.3}O₂ supported- Pt nanodendrites and their catalytic activity and stability for oxygen reduction reaction*; Appl. Catal. B Environ. 154-155 (2014) p: 183-189.
- [81] Zhang H., Wang Y., Fachini E.R., Cabrera C.R.; *Electrochemically codeposited platinum/molybdenum oxide electrode for catalytic oxidation of methanol in acid solution*; Electrochem. Solid State Lett. 2 (9) (1999) p: 437–439.
- [82] Çakar İ., Özdokur K.V., Demir B., Yavuz E., Demirkol D.O., Koçak S., Timur S., Ertaş F.N.; *Molybdenum oxide/platinum modified glassy carbon electrode: A novel electrocatalytic platform for the monitoring of electrochemical reduction of oxygen and its biosensing applications*; Sensors and Actuators B: Chemical 185 (2013) p: 331- 336.
- [83] Yavuz E., Özdokur K.V., Cakar I., Kocak S., Ertas F.N.; *Electrochemical Preparation, Characterization of Molybdenum-Oxide/Platinum Binary Catalysts and Its Application to Oxygen Reduction Reaction in Weakly Acidic Medium*; Electrochim. Acta 151 (2015) p: 72-80.
- [84] Samjeske G., Wang H., Löffler T., Baltruschat H.; *CO and methanol oxidation at Pt-electrodes modified by Mo*; Electrochim. Acta 47 (2002) p: 3681–3692.
- [85] Massong H., Wang H., Samjeské G., Baltruschat H.; *The co-catalytic effect of Sn, Ru and Mo decorating steps of Pt (111) vicinal electrode surfaces on the oxidation of CO*; Electrochim. Acta 46 (2000) p: 701-707.
- [86] Cafarova S.F., Aliyev A.S., Elrouby M., Soltanova N., Tagiyev D.B.; *Studying the electrochemical deposition process of molybdenum from aqueous solution of molybdate ions*; J. Electrochem. Sci. Eng. 5 (4) (2015) p: 231-235.

- [87] Lu J., Li W.S., Du J.H., Fu J.M.; *Co-deposition of Pt-HxMoO₃ and its catalysis on methanol oxidation in sulfuric acid solution*; J. New Mat. Electrochem. Syst. 8 (2005) p: 5-14.
- [88] Shropshire J.A.; *The catalysis of the electrochemical oxidation of formaldehyde and methanol by molybdates*; J. Electrochem. Soc. 112 (1965) p: 467-469.
- [89] Nakajima H., Kita H.; *The role of surface molybdenum species in methanol oxidation on the platinum electrode*; Electrochim. Acta 35 (1990) p: 849-853.
- [90] Fairley N.; (2006) CasaXPS: spectrumprocessing software for XPS, AES and SIMS, Version 2.3.13. Casa Software Ltd, Cheshire. <http://www.casaxps.com>
- [91] Mohai M; *XPS MultiQuant: multimodel XPS quantification software*; Surf. Interface Anal. 36 (8) (2004) p: 828–832.
- [92] Mohai M.; (2011) XPS MultiQuant: multi-model X-ray photoelectron spectroscopy quantification program, Version 7.00.92
- [93] Wagner C.D., Naumkin A.V., Kraut-Vass A., Allison J.W., Powell C.J., Rumble J.R. Jr.; NIST X-ray photoelectron spectroscopy database (2003), version 3.4. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD
- [94] Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D.; *Handbook of X-rayphotoelectronspectroscopy*; (1992). Perkin-Elmer Corp, Eden Prairie
- [95] Baltrusaitis J., Mendoza-Sanchez B., Fernandez V., Veenstra R., Dukstiene N., Roberts A., Fairley N.; *Generalized molybdenum oxide surface chemical state XPS determination via informed amorphous sample model*; Appl. Surf. Sci. 326 (2015) p: 151–161.
- [96] Schroeder T., Zegenhagen J., Magg N., Immaraporn B., Freund H.J.; *Formation of a faceted MoO₂ epilayer on Mo (112) studied by XPS, UPS and STM*; Surf. Sci. 552 (2004) p: 85-97.
- [97] Scanlon D.O., Watson G.W., Payne D.J., Atkinson G.R., Egdell R.G., Law D.S.L.; *Theoretical and Experimental Study of the Electronic Structures of MoO₃ and MoO₂*. J. Phys. Chem. C 114 (2010) p: 4636-4645.
- [98] Atuchin V.V., Kesler V.G., Pervukhina N.V., Zhang Z.; *Ti 2p and O 1s core levels and chemical bonding in titanium-bearing oxides*; J. Electron Spectr. Relat. Phenom. 152 (2006) p: 18-24.
- [99] Peters E., Mueller-Buschbaum H.; (1996) *Ueberein nieder valentes Titan-Wolfram oxid: Ti_{0.54}W_{0.46}O₂*; Zeitschriftfuer Naturforschung, Teil B.

- Anorganische Chemie, Organische Chemie 51 p:29-31. Crystallography Open Database: www.crystallography.net/2002761.html
- [100] L. Vegard; *Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome*; Zeitschrift für Physik. 5 (1921) p: 17-26.
 - [101] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp; *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; Volume 2, (1997)
 - [102] Justin P., Rao G.R.; *Methanol oxidation on MoO₃ promoted Pt/C electrocatalyst*; Int. J. Hydrogen Energy 36 (2011) p: 5875-5884.
 - [103] Guillén-Villafuerte O., García G., Rodríguez J.L., Pastor E., Guil- López R., Nieto E., Fierro J.L.G.; *Preliminary studies of the electrochemical performance of Pt/X@MoO₃/C (=Mo₂C, MoO₂, Mo⁰) catalysts for the anode of a DMFC: influence of the Pt loading and Mo-phase*; Int. J. Hydrog. Energy 38 (2013) p: 7811-7821.
 - [104] Tsiouvaras N., Martínez-Huerta M.V., Paschos O., Stimming U., Fierro J.L.G., Peña M.A.; *PtRuMo/C catalysts for direct methanol fuel cells: Effect of the pretreatment on the structural characteristics and methanol electrooxidation*; Int. J. Hydrogen Energy 35 (2010) p: 11478-11488.
 - [105] S.M.M. Ehteshami, Q. Jia, A. Halderb, S.H. Chan, S. Mukerjee; *The role of electronic properties of Pt and Pt alloys for enhanced reformate electro-oxidation in polymer electrolyte membrane fuel cells*; Electrochim. Acta 107 (2013) pp: 155-163.
 - [106] P.P. Lopes, E.A. Ticianelli; J. Electroanal. Chem., 2010, p: 110-116.
 - [107] B. Viswanathan In: Guczi L, Erdöhelyi A (eds) *Catalysis for Alternative Energy Generation*, Berlin, Springer, (2012) p: 329-368; és a hivatkozások
 - [108] Pantea D., Darmstadt H., Kaliaguine S., Roy C.; *Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of surface chemistry and topology*; Appl. Surf. Sci. 217 (2003) p: 181-193.
 - [109] Barroso-Bogeat A., Alexandre-Franco M., Fernndez-Gonzalez C., Macias-Garcia A., Gomez-Serrano V.; *Electrical conductivity of activated carbon-metal oxide nanocomposites under compression: a comparison study*; Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) p: 25161-25175.
 - [110] Park K.W., Seol K.S.; *Nb-TiO₂ supported Pt cathode catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells*; Electrochem. Commun. 9 (2007) p: 2256-2260.

- [111] Huang S.Y., Ganesan P., Popov B.N.; *Development of a Titanium Dioxide-Supported Platinum Catalyst with Ultrahigh Stability for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Applications*; J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) p: 13898-13899.
- [112] Antolini E.; *Catalysts for direct ethanol fuel cells*; J. Power Sources 170 (2007) p: 1-12
- [113] Esfahani R.A.M., Vankova S.K., Monteverde Videla A.H.A., Specchia S.; *Innovative carbon-free low content Pt catalyst supported on Mo-doped titanium suboxide (Ti_3O_5 -Mo) for stable and durable oxygen reduction reaction*. Appl. Catal. B Environ. 201 (2017) p:419-429.
- [114] Aryanpour M., Hoffmann R., DiSalvo F.J.; *Tungsten-doped titanium dioxide in the rutile structure: theoretical considerations*; Chem. Mater. 21 (2009) p:1627-1635.
- [115] Jusys Z., Kaiser J., Behm R.J.; *Electrooxidation of CO and H_2 /CO mixtures on a carbon-supported Pt catalyst-a kinetic and mechanistic study by differential electrochemical mass spectrometry*; Phys. Chem. Chem. Phys. 3 (2001) p: 4650–4660
- [116] Lin W.F., Zei M.S., Eiswirth M., Ertl G., Iwasita T., Vielstich W.; *Electrocatalytic activity of Ru modified Pt(111) electrodes toward CO oxidation*; J. Phys. Chem B 103 (1999) p: 6968–6977.
- [117] Iwasita T., Hoster H., John-Anacker A., Lin W., Vielstich W.; *Methanol oxidation on PtRu electrodes. Influence of surface structure and Pt-Ru atom distribution*; Langmuir 16 (2000) p: 522–529.
- [118] Watanabe M., Motoo S.; *Electrocatalysis by ad-atoms. Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms*. J Electroanal. Chem. 60 (1975) p: 267–273.
- [119] Chrzanowski W., Wieckowski A.; *Ultra-thin films of ruthenium on low index platinum single crystal surfaces: an electrochemical study*. Langmuir 13 (1997) p: 5974–5978.
- [120] Szabó S., Bakos I.; *Investigation of ruthenium deposition onto a platinized platinum electrode in sulfuric acid media*. J. Electroanal. Chem. 230 (1987) p: 233–240.

- [121] Szabó S., Bakos I., Nagy F.; *Investigation of ruthenium deposition onto a platinum electrode in hydrochloric acid media*; J. Electroanal. Chem. 271 (1989) p: 269–277.
- [122] Wiltshire R.J.K., King C.R., Rose A., Wells P.P., Davies H., Hogarth M.P., Thompsett D., Theobald B., Mosselmans F.W., Roberts M., Russell A.E.; *Effects of composition on structure and activity of PtRu/C catalysts*; Phys. Chem. Chem. Phys. 11 (2009) p: 2305-2313.
- [123] Gasteiger H.A., Markovic N., Ross P.N. Jr., Cairns E.J.; *CO electrooxidation on well-characterized Pt-Ru alloys*; J. Phys. Chem. 98 (1994) p: 617-625.
- [124] Guo J.W., Zhao T.S., Prabhuram J., Chen R., Wong C.W.; *Preparation and characterization of a PtRu/C nanocatalyst for direct methanol fuel cells*; Electrochim. Acta 51 (2005) p: 754-763.
- [125] Rolison D.R., Hagans P., Swider K.E., Long J.W.; *Role of hydrous ruthenium oxide in Pt-Ru direct methanol fuel cell anode electrocatalysts: the importance of mixed electron/proton conductivity*; Langmuir 15 (1999) p: 774-779.
- [126] Hou Z., Yi B., Yu H., Lin Z., Zhang H.; *CO tolerance electrocatalyst of PtRu- H_xMeO_3/C ($Me=W, Mo$) made by composite support method*; J. Power Sources 123 (2003) p: 116-125.
- [127] Song C., Khanfar M., Pickup P.G.; *Mo oxide modified catalysts for direct methanol, formaldehyde and formic acid fuel cells*; J. Appl. Electrochem. 36 (2006) p: 339–345.
- [128] Alcaide F., Álvarez G., Tsiouvaras N., Pena M.A., Fierro J.L.G., Martínez-Huerta M.V.; *Electrooxidation of H_2/CO on carbon supported PtRu-MoO_x nanoparticles for polymer electrolyte fuel cells*; Int. J. Hydrogen Energy 36 (2011) p: 14590–14598.
- [129] Guillén-Villafuerte O., Guil-López R., Nieto E., García G., Rodríguez J.L., Pastor E., Fierro J.L.G.; *Electrocatalytic performance of different Mo-phases obtained during the preparation of innovative Pt-MoC catalysts for DMFC anode*; Int. J. Hydrogen Energy 37 (2012) p: 7171–7179.
- [130] Santiago E.I., Camara G.A., Ticianelli E.A.; *CO tolerance on PtMo/C electrocatalysts prepared by the formic acid method*; Electrochim. Acta 48 (2003) p: 3527-3534.

- [131] Zhu Y., Uchida H., Watanabe M.; *Oxidation of carbon monoxide at a platinum film electrode studied by fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflection technique*; Langmuir 15 (1999) p: 8757–8764.
- [132] Uchida H., Ozuka H., Watanabe M.; *Electrochemical quartz crystal microbalance analysis of CO-tolerance at Pt-Fe alloy electrodes*; Electrochim. Acta 47 (2002) p: 3629–3636.
- [133] Kanezashi I., Nohara S., Omura J., Watanabe M.; Uchida H.; *Electrochemical quartz crystal microbalance analysis of the CO oxidation reaction at Pt alloy electrodes*; J. Electroanal. Chem. 662 (2011) p: 123–129.
- [134] Anderson A.B., Neshev N.M.; *Mechanism for the electrooxidation of carbon monoxide on platinum, including electrode potential dependence*; J. Electrochem. Soc. 149 (2002) p: E383-E388.
- [135] Watanabe M., Zhu Y., Uchida H.; *Oxidation of CO on a Pt-Fe alloy electrode studied by surface enhanced infrared reflection absorption spectroscopy*; J. Phys. Chem. B 104 (2000) p: 1762–1768.
- [136] Beden B., Lamy C., De Tacconi N.R., Arvia A.J.; *The electrooxidation of CO: a test reaction in electrocatalysis*; Electrochim. Acta 35 (1990) p: 691–704.
- [137] Geiger S., Cherevko S., Mayrhofer K.J.J.; *Dissolution of platinum in presence of chloride traces*; Electrochim. Acta 179 (2015) p: 24–31.
- [138] Shrestha B.R., Tada E., Nishikata A.; *Effect of chloride on platinum dissolution*; Electrochim. Acta 143 (2014) p: 161–167.
- [139] Ioroi T., Fujiwara N., Siroma Z., Yasuda K., Miyazaki Y.; *Platinum and molybdenum oxide deposited carbon electrocatalyst for oxidation of hydrogen containing carbon monoxide*; Electrochem. Commun. 4 (2002) p: 442–446.
- [140] Jaksic J.M., Vracar Lj., Neophytides S.G., Zafeiratos S., Papakonstantino G., Krstajic N.V., Jaksic M.M.; *Structural effect on kinetic properties for hydrogen electrode reactions and C tolerance along Mo-Pt phase diagram*; Surf. Sci. 598 (2005) p: 156–173.
- [141] Wang G.F., Van Hove M.A., Ross P.N., Baskes M.I.; *Quantitative prediction of surface segregation in bimetallic Pt-M alloy nanoparticles (M=Ni, Re, Mo)*; Prog. Surf. Sci. 79 (2005) p: 28–45.